

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»
ІНСТИТУТ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА ТА ЗВАРЮВАННЯ ім. Є.О. Патона
КАФЕДРА ФІЗИКИ МЕТАЛІВ**

«На правах рукопису»
УДК 539.216. 2:661.685

«До захисту допущено»
В.о. завідувача кафедри

«__» _____ 2020 р.

**Магістерська дисертація
на здобуття ступеня магістра
Зі спеціальності 132 Матеріалознавство
на тему: «Формування фазового складу, структури і властивостей
нанорозмірних плівок на основі CoSb_3 »**

Виконав:
студент II курсу, групи ФМ-91мп
Левчук Леонід Сергійович
Керівник:
Професор, д. т. н.,
Макогон Ю. М.
Консультант з експериментальної частини:
К.т.н.,
Шкарбань Р.А.
Консультант з оформлення стартап – проекту:
Доцент, к.е.н.,
Нараєвський С. В.
Консультант з охорони праці та безпеки в
надзвичайних ситуаціях:
Професор, д.т.н.,
Левченко О. Г.
Консультант з нормоконтролю:
Асистент КФМ,
Шаповалова Н. А.
Рецензент:
к.т.н., ст. викладач,
Аршук М. В.

Засвідчую, що у цій магістерській дисертації немає
запозичень з праць інших авторів без відповідних
посилань.

Студент _____

Київ – 2020 року

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
Інститут матеріалознавства та зварювання ім. Є.О. Патона
Кафедра фізики металів

Рівень вищої освіти – другий (магістерський) за освітньо-професійною програмою
Спеціальність (спеціалізація) – 132 Матеріалознавство («Металофізичні процеси та їх комп'ютерне моделювання»)

ЗАТВЕРДЖУЮ

В.о. завідувача кафедри

«___» _____ 2020 р.

ЗАВДАННЯ
на магістерську дисертацію студенту
Левчуку Леоніду Сергійовичу

1. Тема дисертації «Формування фазового складу, структури і властивостей нанорозмірних плівок на основі CoSb_3 », науковий керівник дисертації Макогон Юрій Миколайович, професор, доктор технічних наук, затверджені наказом по університету від «16» листопада 2020 р. № 3313-с.
2. Термін подання студентом дисертації _____
3. Об'єкт дослідження: Закономірності формування фазового складу в нанорозмірних плівках на основі CoSb_3 товщиною 30 нм на підкладках $\text{SiO}_2(100 \text{ нм})/\text{Si}(001)$ та їх електропровідні властивості.
4. Вихідні дані: літературні дані по параметрам структури, результати особистих експериментів з минулих робіт.
5. Перелік завдань, які потрібно зробити: 1) зробити літературний огляд за темою роботи; 2) провести рентгеноструктурний фазовий аналіз наноплівки Co-Sb ; 2) виконати дослідження морфології методом растрової електронної мікроскопії; 3) Визначити електроопір нанорозмірних плівок при різних умовах термічної обробки; 4) розробити стартап-проект за темою роботи; 5) проаналізувати одержані результати, зробити загальні висновки.
6. Орієнтовний перелік графічного (ілюстративного) матеріалу: 25 рисунків, 14 таблиць та презентація.
7. Орієнтовний перелік публікацій

8. Консультанти розділів дисертації

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
Охорона праці та безпека в надзвичайних ситуаціях	Професор, д.т.н. Левченко О. Г.		
Оформлення стартап – проекту	Доцент, к.е.н. Нараєвський С. В.		
Нормоконтроль	Асистент, Шаповалова Н. А.		

9. Дата видачі завдання 24 вересня 2020 року.

Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання магістерської дисертації	Термін виконання етапів магістерської дисертації	Примітка
1	Визначення та узгодження теми магістерської дисертації	24.09.2020	Викон.
2	Аналіз літературних джерел	25.09-12.10.2020	Викон.
3	Опанування методик експериментів	13.10-19.10.2020	Викон.
4	Підготовка першого та другого розділів	19.10-27.10.2020	Викон.
5	Проведення термічної обробки, рентгеноструктурного аналізу, отримання РЕМ-знімків	27.10-12.11.2020	Викон.
6	Аналіз та оформлення результатів дослідження	10.11-07.12.2020	Викон.
7	Попередній захист	08.12.2020	Викон.
8	Захист на засіданні ЕК	21.12.2020	

Студент

Л. С. Левчук.

Науковий керівник дисертації

Ю. М. Макогон.

РЕФЕРАТ

Магістерська дисертація: 95 сторінок, 14 таблиць, 25 рисунків, 74 літературних джерела.

ВІДПАЛ, ЕЛЕКТРООПР, НАНОРОЗМІРНІ ПЛІВКИ, РЕНТГЕНОСТРУКТУРНИЙ АНАЛІЗ, СКУТЕРУДИТ, ТЕПЛОЕЛЕКТРИКА

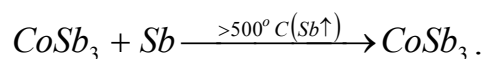
Об'єкт дослідження – закономірності формування фазового складу в нанорозмірних плівках на основі CoSb_3 товщиною 30 нм на підкладках $\text{SiO}_2(100 \text{ нм})/\text{Si}(001)$ та їх електропровідні властивості.

Предмет дослідження - фазовий склад та електропровідні властивості нанорозмірних плівок Co-Sb на підкладках $\text{SiO}_2(100 \text{ нм})/\text{Si}(001)$ після термічного відпалу у вакуумі.

Мета роботи – дослідження закономірностей формування фазового складу та електроопору в нанорозмірних плівках Co-Sb на підкладках $\text{SiO}_2(100 \text{ нм})/\text{Si}(001)$ при відпалах у вакуумі.

Методи дослідження – рентгеноструктурний фазовий аналіз, растрова електронна мікроскопія, чотирьохзондовий метод (резистометрія).

Результати досліджень та їх новизна - Виявлено, що після відпалів у вакуумі в інтервалі температури (300–500) °C зміна фазового складу в плівках Co-Sb не відбувається. Нанорозмірні плівки на основі скутерудиту CoSb_3 термостабільні до 300 °C. Показано, що при підвищенні температури відпалу у вакуумі відбувається сублімація надлишкової кристалічної сурми, що відображається в зміні фазового складу за наступною схемою:



Сфера застосування - функціональні елементи для термоелектрики, плівкові холодильники для комп'ютерної техніки та інфрачервоних датчиків (елементи Пельтьє).

ABSTRACT

Master thesis: 95 p., 14 tab., 25 draws, 74 sources.

ANNEAL, ELECTRICAL RESISTANCE, HERMAL ELECTRICITY,
NANOFILMS, SKUTERUDITIS, X-RAY STRUCTURAL ANALYSIS

The object of the research – regularities of phase composition formation in nanosized CoSb₃ films with a thickness of 30 nm on SiO₂ (100 nm) / Si (001) substrates and their electrically conductive properties.

Work purpose – researching of the formation of the phase composition and electrical resistance in nanosized Co-Sb films on SiO₂ (100 nm) / Si (001) substrates during vacuum annealing.

Method of research – X-ray structural phase analysis, scanning electron microscopy four-probe method.

Research results and their novelty - It had been found that after annealing in vacuum in the temperature range (300–500) °C the change of phase composition in the films Co-Sb does not occur. Nanoscale films based on CoSb₃ skuteruditis are thermostable up to 300 °C. It is shown that with increasing annealing temperature in vacuum there is a sublimation of excess crystalline antimony, which is reflected in the change of phase composition according to the following scheme: $CoSb_3 + Sb \xrightarrow{>500^{\circ}C(Sb\uparrow)} CoSb_3$.

Scope - functional elements for thermoelectricity, film refrigerators for computer equipment and infrared sensors (Peltier elements).

ЗМІСТ

ВСТУП.....	9
1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД	11
1.1 Природа термоелектрики	11
1.2 Оцінка ефективності термоелектричних матеріалів.....	17
1.3 Нові концепції для пошуку високоефективних термоелектричних матеріалів	18
1.4 Застосування термоелектричних матеріалів у промисловості та медицині	19
1.5 Вплив нанорозмірності на термоелектричні характеристики матеріалів.....	23
2 МАТЕРІАЛИ, МЕТОДИ ЇХ ОТРИМАННЯ, ТЕРМІЧНОЇ ОБРОБКИ І ДОСЛІДЖЕННЯ	29
2.1 Методи осадження нанорозмірних плівок Co-Sb з надлишком сурми на підкладках SiO ₂ (100 нм)/Si(001)	29
2.2 Метод термічної обробки плівок Co-Sb	32
2.3 Рентгеноструктурний фазовий аналіз	33
2.4 Резистометричні дослідження	35
2.5 Растрова електронна мікроскопія	37
3 ФАЗОВИЙ СКЛАД НАНОРОЗМІРНИХ ПЛІВОК CO-SB З НАДЛИШКОМ СУРМИ, ОСАДЖЕНИХ НА ПІДКЛАДКИ SIO₂(100 НМ)/SI(001) ЗА ТЕМПЕРАТУРИ 200 °C, ПІСЛЯ ВІДПАЛІВ У ВАКУУМІ	43
3.1 Вплив температури відпалу у вакуумі на формування фазового складу в плівках з надлишком сурми Co-Sb (75-81 ат.% Sb)	43
3.2 Дослідження морфології нанорозмірних плівок Co-Sb за допомогою растрової електронної мікроскопії (РЕМ).....	48
3.3 Електроопір плівок Co-Sb та після відпалу у вакуумі.....	50

4 РОЗРОБКА СТАРТАП-ПРОЕКТУ	53
4.1 Опис ідеї проекту.....	53
4.2 Технологічний аудит ідеї проекту	55
4.3 Розрахунок собівартості проведення дослідження.....	55
4.4 Аналіз ринкових можливостей запуску стартап-проекту	61
4.5 Розроблення ринкової стратегії проекту	67
4.6 Розроблення маркетингової програми стартап-проекту	68
4.7 Формування системи збуту	69
5 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА БЕЗПЕКА В НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЯХ.....	72
5.1 Аналіз параметрів приміщення.....	72
5.2 Аналіз мікроклімату приміщення	74
5.3 Аналіз освітленості приміщення	75
5.4 Аналіз наявності шуму та вібрації в приміщенні	75
5.5 Розрахунок вентиляції.....	78
5.6 Виробниче випромінювання	79
5.7 Електробезпека	79
5.8 Забезпечення безпеки та запобігання надзвичайній ситуації	81
ВИСНОВКИ	87
CONCLUSIONS	88
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	89

ВСТУП

Питання зберігання та відтворення електричного заряду є одним з найважливіших у наш час, адже брак ресурсів та великі габарити батарей та гальванічних елементів сильно гальмують розвиток науки та техніки, зокрема, в напрямку портативності.

Вчені з усього світу вже довгий час працюють над вирішенням цієї проблема, тому деякі шляхи розвитку вже знайдені, як наприклад пошук нових технологій виготовлення батарей, зменшення енергоспоживання електричних та електронних приладів, та технологія портативного електрогенерування на основі ефекту термоелектрики. В даній роботі більш детально буде розглянуто останній підхід.

Ефективність конверсії тепла в електрику залежить від властивостей матеріалу і визначається безрозмірною величиною ZT – коефіцієнтом термоелектричної ефективності, яка була запропонована А.Ф. Іоффе. Традиційні термоелектричні матеріали (Bi_2Te_3 , PbTe , $\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Te}$) мають відносно низький коефіцієнт термоелектричної ефективності $ZT \sim 0,6$.

Проблеми, що виникають при пошуку нових більш ефективних термоелектричних матеріалів, викликані тим, що такий матеріал повинен мати одночасно високу електропровідність і низьку теплопровідність. Ці дві характеристики зазвичай супроводжують один одну і їх незалежна зміна довгий час залишалася практично нездійсненною задачею. Новий напрямок пошуку термоелектричних матеріалів виник в 1995 році, коли Г. Слек запропонував теорію під назвою "Фононне скло – електронний кристал". Це група особливих матеріалів, які можуть добре проводити електричну енергію (як кристалічний провідник) і погано проводити теплову енергію (як скло), до яких відносяться антимоніди Me-Sb , арсеніди Me-As , де Me – Co , Ir , Rh , Ni . Таким чином, з'являється можливість збільшення енергетичного фактора $S^2T\sigma$ при одночасному зменшенні теплопровідності k .

В даний час найбільш перспективним матеріалом являється антимонід кобальту – CoSb_3 (скутерудит). Один із шляхів збільшення коефіцієнта термоелектричної ефективності скутерудиту CoSb_3 пов'язується з використанням нанорозмірних матеріалів, таких як наноплівки. Згідно теоретичних розрахунків перехід до нанорозмірних матеріалів дозволяє підвищити ZT в декілька разів за рахунок зменшення теплопровідності в результаті збільшення фононного розсіювання на дефектах структури – на границях шарів і зерен, які можуть бути нанорозмірними. Сьогодні **актуальними матеріалознавчими завданнями** в галузі термоелектрики є: по-перше, створення нових матеріалів, у тому числі наноматеріалів з високим $ZT > 1$ при високих температурах експлуатації; по-друге, встановлення зв'язку між фазовим складом, структурою, властивостями, стабільністю роботи і експлуатаційною надійністю при переході до нанорозмірних матеріалів для підвищення конкурентоздатності з іншими способами генерації електроенергії. При цьому термічна обробка є ключовою технологічною операцією при створенні нового функціонального матеріалу з високими термоелектричними властивостями та експлуатаційними характеристиками. Крім того, практично відсутні дослідження щодо формування плівок на основі скутерудиту CoSb_3 методами фізичного осадження.

1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1 Природа термоелектрики

У зв'язку з мікромініатюризацією радіоелектронної апаратури виникли потреби як у малогабаритних джерелах електроживлення, так і в мініатюрних охолоджуючих і термостабілізуючих пристроях, здатних працювати при статичних і динамічних навантаженнях, різких температурних коливань, в невагомості і безповітряному просторі. Успішне вирішення проблем у певній мірі пов'язано з вдосконаленням термоелектричних методів перетворення енергії [1, 2].

Три найбільш важливих ефекта в області термоелектричних явищ - це ефект Зеебека, ефект Пельтьє та ефект Томпсона.

Ефект Зеебека - явище виникнення ЕДС в електричному ланцюзі, що складається з послідовно з'єднаних різнорідних провідників, контакти між якими знаходяться при різних температурах [3].

ТермоЕДС зумовлена трьома причинами:

- 1) температурною залежністю рівня фермі, що призводить до появи контактної складової термоЕДС;
- 2) дифузії носіїв заряду від гарячого кінця до холодному, що визначає об'ємну частину термоЕДС;
- 3) процесом захоплення електронів, який дає ще одну складову - фонон.

Всі термоелектричні явища відносяться до явищ переносу та обумовлені електричними або тепловими потоками, що виникають у середовищі при наявності електричних і теплових полів. Причиною всіх термоелектричних явищ є те, що середня енергія носіїв у потоці відрізняється від середньої енергії в стані рівноваги. Крім ефекту Зеебека, до термоелектричних явищ відносять ефект Пельтьє, зворотний явищу Зеебека і ефект Томсона.

Розглянемо першу причину. Незважаючи на те, що в провідниках рівень Фермі майже не залежить від температури, для розуміння термоелектричних явищ ця залежність має принципове значення. Якщо обидва спаяні термоелементи знаходяться при одній і тій же температурі, то контактна різниця потенціалів рівна і спрямована в протилежну сторону, тобто компенсують один одного.

Якщо ж температура спаїв різна, то будуть неоднакова і внутрішня контактна різниця потенціалів. Це призводить до порушення електричної рівноваги та виникнення контактної термоедс.

Друга причина, що пояснює об'ємну складову термоедс, пов'язана з неоднорідним розподілом температури в провіднику. Якщо градієнт температури підтримується постійним струмом, то через провідник протікатиме постійний потік тепла. У металах перенесення тепла здійснюється в основному за рахунок рухом електронів провідності. Виникає дифузійний потік електронів, спрямований проти градієнта температури.

В результаті, концентрація електронів на гарячому кінці зменшиться, а на холодному збільшиться. В середині провідника виникне електричне поле, спрямоване проти градієнта температури, яке перешкоджає подальшому розділенню зарядів.

Абсолютні значення всіх термоелектричних коефіцієнтів ростуть із зменшенням концентрації носіїв. У металах концентрації вільних електронів дуже великі і не залежать від температури; електронний газ знаходиться в вироджених стані і тому рівень ферми, енергія і швидкості електронів також слабо залежать від температури. Тому термоедс "класичних" металів дуже мала (близько кількох мкВ/К). Для напівпровідників може перевищувати 1000 мкВ/К.

Ефект Зеебека, як і інші термоелектричні явища, має феноменологічний характер. Так як в електричних схемах і приладах

завжди є спаї та контакти різних провідників, то при коливаннях температури в місцях контактів виникають термоедс, які необхідно враховувати при точних вимірах [4].

З іншого боку, термоедс знаходить широке практичне застосування. Ефект Зеебека в металах використовується в термопари для вимірювання температур. Що стосується термоелектричних генераторів, в яких теплова енергія безпосередньо перетворюється в електричну і в них використовуються напівпровідникові термоелементи, що володіють набагато більшими термоедс. Застосовується для створення термодатчиків (наприклад в комп'ютерах). Такі датчики мініатюрні і дуже точні [5].

Ефект Пельтьє - процес виділення або поглинання тепла при проходженні електричного струму через контакт двох різнорідних провідників.

Класична теорія пояснює явище Пельтьє тим, що електрони, перенесені струмом із одного металу в інший, прискорюються або сповільнюються під дією внутрішньої контактної різниці потенціалів між металами. У першому випадку кінетична енергія електронів збільшується, а потім виділяється у вигляді тепла. У другому випадку кінетична енергія електронів зменшується, і ця енергія поповнюється за рахунок теплових коливань атомів другого провідника. В результаті відбувається охолодження. Більш повна теорія враховує зміна не потенційної енергії при перенесенні електрона з одного металу в інший, а зміна повної енергії [6]. Найбільш сильно ефект Пельтьє спостерігається в разі використання напівпровідників p -і n -типу провідності. В залежності від напрямку електричного струму через контакт напівпровідників різного типу – p - n та n - p -переходів внаслідок взаємодії зарядів, представлених електронах (n) і пустотами (p), та їх рекомбінації енергія або поглинається, або виділяється. В результаті даних взаємодій і породжених енергетичних процесів тепло або поглинається, або виділяється. Використання напівпровідників p -і n -

типу провідності в термоелектричних холодильниках показано на рис. 1.1 [7].

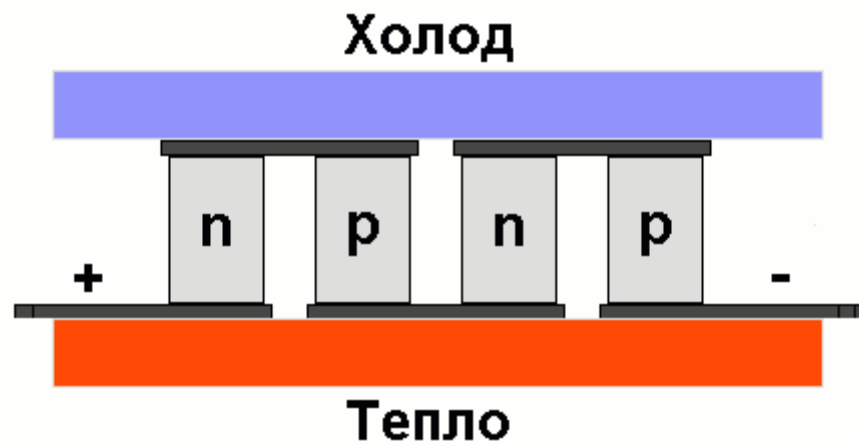


Рисунок 1.1 – Провідність p - і n -типу в термоелектричних холодильниках [8]

Об'єднання великої кількості пар напівпровідників p - і n -типу дозволяє створювати охолоджуючі елементи - модулі Пельтьє порівняно великої потужності (рис. 1.2).

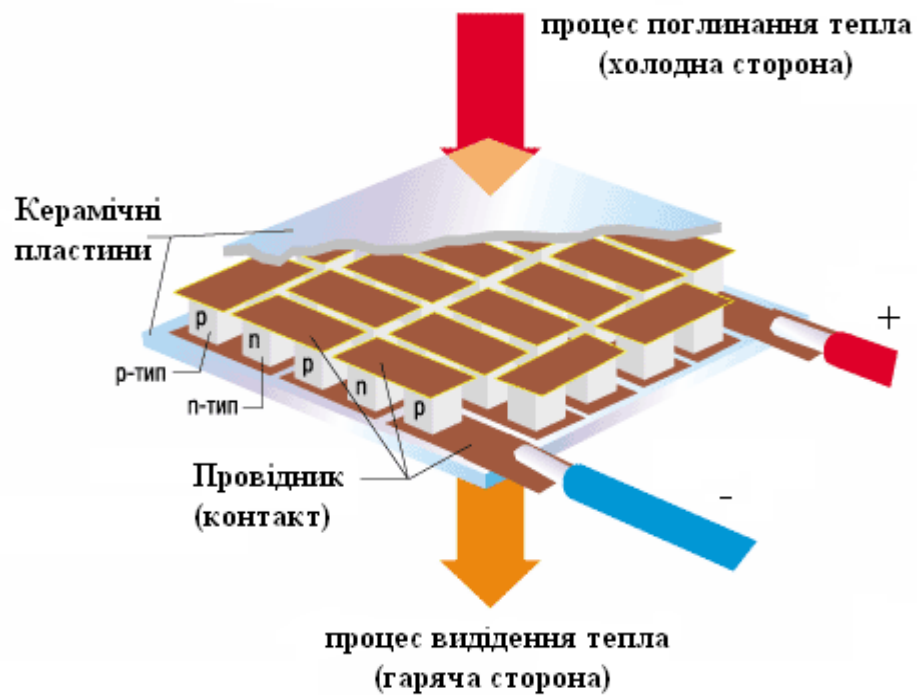


Рисунок 1.2 – Схема модулю Пельтьє

Модуль Пельтьє являє собою термоелектричний холодильник, що складається з послідовно з'єднаних напівпровідників p - і n -типу, що утворюють p - n - та n - p - переходи. Кожен з таких переходів має тепловий контакт з одним з двох радіаторів. У результаті проходження електричного струму певної полярності утворюється перепад температур між радіаторами модуля Пельтьє: один радіатор працює як холодильник, інший радіатор нагрівається і служить для відводу тепла.

Елементи Пельтьє застосовуються у ситуаціях, коли необхідно охолодження з невеликою різницею температур, або енергетична ефективність охолоджувача не важлива. Наприклад, елементи Пельтьє застосовуються в маленьких автомобільних холодильниках, так як застосування компресора в цьому випадку неможливо із-за обмежених розмірів і крім того необхідна потужність охолодження невелика.

Крім того елементи Пельтьє застосовуються для охолодження пристроїв із зарядовим пристроєм у цифрових фотокамер. За рахунок цього досягається помітне зменшення теплового шуму при тривалих експозиціях (наприклад, у астрофотографії). Багатоступеневі елементи Пельтьє застосовуються для охолодження приймачів випромінювання в інфрачервоних сенсорах. Також елементи Пельтьє часто застосовуються для охолодження і термостатування діодних лазерів, для того, щоб стабілізувати довжину хвилі випромінювання.

У приладах, при низькій потужності охолодження, елементи Пельтьє часто використовуються як друга чи третя ступінь охолодження. Це дозволяє досягти температур на $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ нижче, ніж за допомогою звичайних компресійних охолоджувачів (до -80 для одностадійних холодильників і до -120 для двостадійного) [9].

Ефект Томсона - одне з термоелектричних явищ, полягає в тому, що якщо в провіднику з струмом існує перепад температур, то виділяється додаткова теплота, що виділяється у відповідності з законом Джоуля -

Ленца. Кількість теплоти Томсона пропорційно силі струму часу і перепаду температур, залежить від напрямку струму.

Пояснення ефекту в першому наближенні полягає в наступному. В умовах, коли вздовж провідника, по якому протікає струм, існує градієнт температури, причому напрямок струму відповідає руху електронів від гарячого кінця до холодному, при переході з більш гарячого перерізу в більш холодне, електрони передають надмірну енергію оточуючим атомам (виділяється теплота), а при зворотному напрямку струму, проходячи з більш холодного ділянки в більш гарячий, поповнюють свою енергію за рахунок навколишніх атомів (теплота поглинається) [10].

У напівпровідниках важливим є те, що концентрація носіїв у них сильно залежить від температури.

Якщо напівпровідник нагріти нерівномірно, то концентрація носіїв заряду в ньому буде більше там, де вище температура, тому градієнт температури призводить до градієнту концентрації, внаслідок чого виникає дифузійні потік носіїв заряду. Це призводить до порушення електронейтральності. Розподіл зарядів породжує електричне поле, що перешкоджає поділу.

1.2 Оцінка ефективності термоелектричних матеріалів

Основним показником при оцінці ефективності вважається коефіцієнт термоелектричної ефективності:

$$ZT = S^2 \sigma T / k, \quad (1.1)$$

де S – коефіцієнт Зеебека, V/K ;

σ – електропровідність, Cm/m ;

T – температура, K ;

k_{el}, k_{ph} – коефіцієнти теплопровідності, електронна і фононна складові, $Wm/(m \cdot K)$

Масивні зразки зазвичай мають коефіцієнт термоелектричної ефективності рівним приблизно 1, в нанорозмірних зразках вчені змогли досягнути значень 2-3.

Збільшення коефіцієнта термоелектричної ефективності завжди розуміється як оптимізація всього набору параметрів і не може бути досягнуто за рахунок підвищення або зведення до мінімуму одного із включених змінних. Відомо, що у напівпровідників тепло переносять вільні носії заряду (пустоти або заряди), а також фонони: $k = k_{el} + k_{ph}$. Вклад фононів в теплову провідність є роздільним з електричною провідністю і легування для оптимізації термоелектричної ефективності застосовується для зменшення переносу тепла за рахунок розсіювання фононів. На даний час використовують різні підходи для зменшення фононної складової теплопровідності. Для застосування в якості термоелектриків розглядають напівпровідники з високою концентрацією носіїв заряду ($10^{20}/\text{см}^3$), що сприяє збільшенню параметра ZT (рис. 1.3) [11].

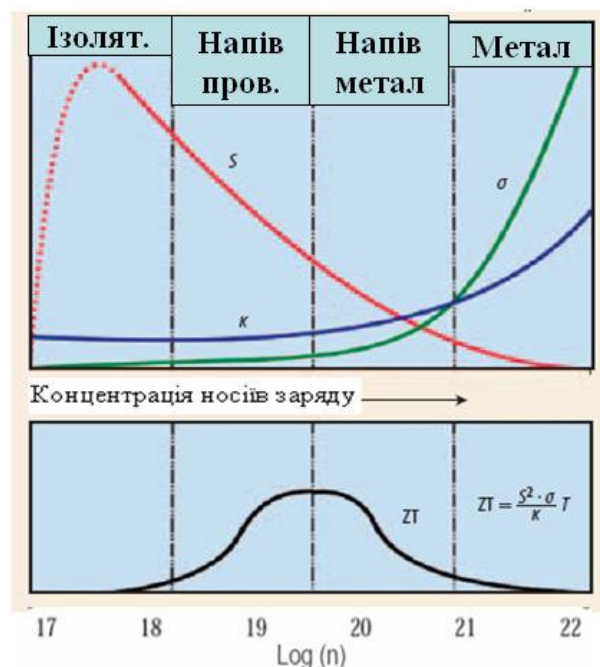


Рисунок 1.3 – Вплив концентрації носіїв заряду на коефіцієнт Зеебека S , електричну провідність σ , теплопровідність κ і коефіцієнт термоелектричної ефективності ZT [11]

Високоєфективний термоелектричний матеріал повинен мати високий коефіцієнт Зеєбека, а також високу електричну провідність і теплову провідність. Для отримання матеріалу з максимально можливою ефективністю електричну і теплову провідність необхідно оптимізувати незалежно одну від одної [11].

1.3 Нові концепції для пошуку високоєфективних термоелектричних матеріалів

Одним із перспективних напрямків підвищення ефективності термоелектричного перетворення енергії є використання нових підходів, оснований на висновках, що слідують із узагальненої теорії термоелектрики з використанням сформульованого Л.І. Анатичуком закону термоелектричної індукції [12]. Наслідком цієї теорії стала повна класифікація всіх видів термоелектричного перетворення енергії, яку вдалося звести у єдину таблицю, по аналогії до періодичної таблиці хімічних елементів. Така класифікація дала можливість прогнозувати нові варіанти термоелектричних перетворювачів та здійснити системний підхід при плануванні досліджень у термоелектриці. Відповідно до узагальненої теорії, були розроблені методи відкриття принципово нових типів термоелементів, які базуються на індукції термоелектричного струму. Таким чином було знайдено більше 20 нових типів термоелементів, запатентованих у США, Японії, Англії, Франції, тощо. Суттєво розширилася область застосування термоелектрики [13]. З розробленого Л.І. Анатичуком підходу випливає, що термопарна модель перетворювача енергії є тільки частковим випадком із багатьох можливих варіантів перетворювачів енергії, і що подальший прогрес у термоелектриці пов'язаний не тільки з зростанням ефективності термоелектричних матеріалів, а й з використанням нових фізичних підходів при формуванні раціональних фізичних моделей термоелектричних перетворювачів енергії.

Тобто, існують по крайній мірі два напрямки підвищення ефективності термоелектричного перетворення енергії. Перший обумовлений переходом від термоелектричного середовища з різко вираженою неоднорідністю (класична термопара) до середовищ з просторовою неоднорідністю, яка викликає появу об'ємних термоелектричних ефектів. Цикл робіт, присвячений дослідженню таких матеріалів, які названо функціонально-градієнтними, дозволив здійснити реальні зрушення у підвищенні ефективності термоелектричних перетворювачів енергії [14].

1.4 Застосування термоелектричних матеріалів у промисловості та медицині

Термоелектричні матеріали - сплави металів або хімічні сполуки, що мають термоелектричні властивості і застосовуються в тій чи іншій мірі в сучасній промисловості. У термоелектричних матеріалів три основні області застосування - перетворення тепла в електрику (термоелектрогенератор), термоелектричні охолодження, вимірювання температури (від абсолютного нуля до тисяч градусів).

Близько 90% енергії, яка споживається людиною, виробляється за допомогою теплових машин, що працюють на паливі. Їх ККД складає 30% - 40%, тобто досить багато енергії даремно розсіюється у вигляді тепла. Термоелектричні пристрої могли б перетворювати це тепло в електрику.

Термоелектричний генератор забезпечує діяльність нафто- та газопроводів, свердловин, ємностей для зберігання пального шляхом катодного їх захисту від корозії, а також надійне живлення автоматичних метеостанцій, ретрансляторів та іншої автономної апаратури. Не менш важливим є використання термоелектричного охолодження. Надійні та локальні твердотільні термоелектричні охолоджувачі стали назамінними компонентами волоконного зв'язку, систем інфрачервоної техніки, космічного радіозв'язку, метрології, вимірювальної техніки, масовими

стають використання термоелектричного охолодження в комп'ютерній та побутовій техніці [15].

Термоелектричними властивостями володіють метали та їх сполуки: оксиди, сульфід, селеніди, теллуриди, фосфід, карбид та ін. Термоелектричні властивості виявлені також у сплавів металів, сплавів сполук металів і у інтерметалічних сполуках.

В залежності від величини термоЕДС ($\mu\text{В/К}$), температури плавлення, теплопровідності і електропровідності, механічних характеристик, термоелектричні матеріали поділяються на:

- вимірювальні: вимірювання температур (низьких і високих);
- матеріали для термоелектрогенераторів;
- матеріали для термоелектричних холодильників.

Нижче представлені термоелектричні матеріали, які застосовуються і є перспективними. Для термоелектрогенераторів використовуються напівпровідникові термоелектричні матеріали, які забезпечують найбільш високий коефіцієнт перетворення тепла в електрику.

Список речовин, які мають термоелектричні властивості досить великий (тисячі сплавів і сполук), але лише деякі з них дозволяють у досить повній мірі використовуватися для перетворення теплової енергії.

Сучасна наука постійно шукає нові напівпровідникові композиції, і прогрес у цій галузі забезпечується не стільки теорією, скільки практикою, з огляду на складності фізичних процесів що відбуваються в термоелектричних матеріалах.

Звичайно можна сказати, що на сьогоднішній день не існує термоелектричного матеріалу, який би в повній мірі задовольнив би промисловість своїми властивостями, і головним інструментом у створенні такого матеріалу є експеримент.

Для того, щоб вдало конкурувати на ринку, важливо отримувати матеріали досить високої якості, але чим краще якість термоелектричного матеріалу, тим вище його ціна.

Отже, всі технології, які використовуються в даний час для отримання термоелектричних матеріалів, є компромісним між якістю та собівартістю. Зокрема, вивчення такі матеріалів, як CoAs_3 , RbAs_3 , CoSb_3 , RhSb_3 і IrSb_3 , показав перспективність їх використання в якості термоелектриків.

Із-за своїх високих електропровідних властивостей матеріал на основі CoSb_3 був широко розглянутий в якості потенційно нового термоелектричного матеріалу. Одним з основних перешкод на шляху подальшого вдосконалення його термоелектричної ефективності є зменшення відносно високої термічної питомої провідності.

У медичній практиці загальновідомо, що температурний вплив є важливим чинником лікування багатьох захворювань в організмі людини. Проте прилади, які використовуються для цієї мети в більшості випадків громіздкі, без відповідного регулювання температури і перетворення термічних режимів. Вирішення цієї проблеми дає можливість використання термоелектричного охолодження. Фундаментальні дослідження, які проводяться впродовж багатьох років, присвячені використанню термоелектричного охолодження в медицині, підтверджують його успішне практичне використання. Таким чином, одним з перспективних напрямків розвитку термоелектрики є створення простих надійних, компактних і багатофункціональних медприладів, призначених для діагностики і лікування різних хвороб організму. Конструктивна пластичність, надійність, простота в управлінні і можливість точного регулювання температури створили сприятливі умови для широкого практичного застосування таких приладів в багатьох сферах техніки. Термоелектричні прилади застосовуються в таких областях медицини, як кріотерапія, кріохірургія, офтальмологія, травматологія, неврологія, нейрохірургія, пластична

хірургія, урологія і дерматологія. Таке широке практичне застосування обумовлене рядом переваг: можливістю створення мініатюрних охолоджуючих пристроїв, з практично необмеженим ресурсом роботи; відсутністю в охолоджуючих системах робочих рідин і газів; незалежністю параметрів холодильника від орієнтації в просторі або впливу поля тяжіння; можливістю роботи при великих механічних перевантаженнях; можливістю регулювання температури шляхом зміни струму живлення; швидкістю і високою надійністю.

Пошук нетрадиційних джерел енергії, здатних перетворювати теплову енергію в електричну, їх робота в широкому діапазоні температур постійно ставлять питання про вивчення властивостей напівпровідників з метою покращення коефіцієнту корисної дії перетворювачів тепла [16].

1.5 Вплив нанорозмірності на термоелектричні характеристики матеріалів

Сучасні функціональні елементи термоелектрики мають відносно невисокі значення ZT . Найбільш перспективним підходом до покращення ефективності термоелектричних матеріалів є використання нанорозмірних матеріалів [14-19].

Згідно теоретичних розрахунків перехід від масивних до нанорозмірних матеріалів дозволяє підвищити ZT в декілька разів за рахунок зменшення теплопровідності в результаті збільшення фононного розсіювання на дефектах структури – на границях шарів і зерен, які можуть бути нанорозмірними (рис. 1.4) [11].

З метою підвищення значення ZT в даний час вивчають різноманітні наноматеріали різної розмірності: тонкоплівкові структури – нанорозмірні плівки (2D-наноструктури), нанотрубки (1D) і наночастинки (0D) [11].

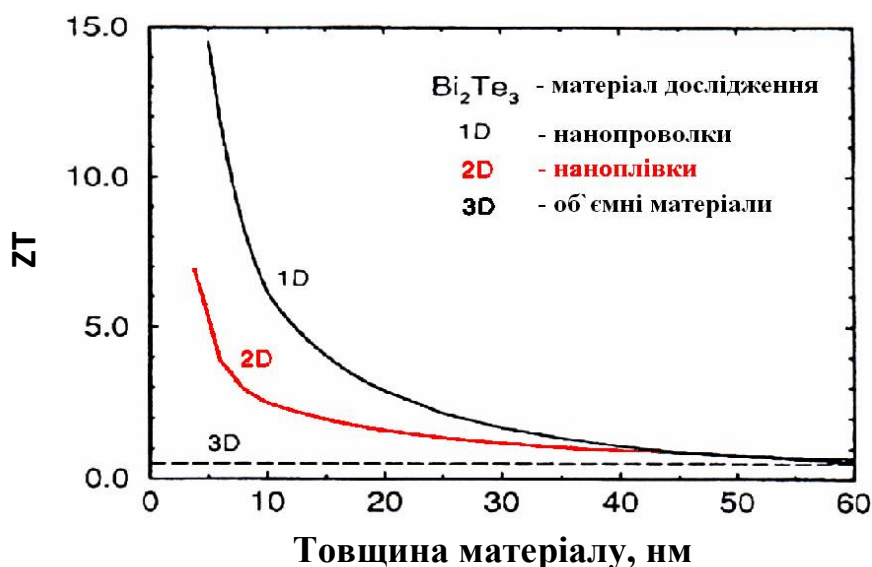


Рисунок 1.4 – Залежність коефіцієнта термоелектричної ефективності ZT від розмірного фактора [11]

Теоретичні підготовчі роботи щодо вивчення термоелектричних властивостей низькорозмірних матеріалів напівметалу Bi та напівпровідника Bi_2Te_3 виконувалися авторами [20] вже на початку 90-их років.

Дослідники підраховали ZT для вісмутових нанотрубок при температурі від 77 К і визначили, що значення ZT при діаметрі трубки ~ 10 нм підвищується до 3 [20].

Для підтвердження цих теоретичних прогнозів автори створили термоелектричні нанотрубки з бісмута і вісмутових сполук (BiSb та Bi_2TeX_3) у комірковому формуванні структури Al_2O_3 , яку отримували за допомогою сучасного електролітичного нанесення. Вдалося показати, що вісмутіві нанотрубки з діаметром ~ 50 нм показали зменшення на 10 % теплової провідності у порівнянні з неструктурованим твердим тілом. Автори встановили для нанотрубки $\text{Sb}_{0,3}\text{Bi}_{0,7}$ параметр ZT на рівні 0,12 при температурі 300 К [20].

Значне підвищення коефіцієнта термоелектричної ефективності демонструвала тонкоплівкова структура р-провідності Sb_2Te_3 товщиною

5 нм. В цій плівці критерій ефективності ZT досягав $\sim 2,4$ [20]. Але відтворюваність результату не спостерігалась.

В роботі [21] представлено перспективний підхід – додавання наноструктурних компонентів до об'ємних термоелектричних матеріалів. Наноккомпозити n -типу CoSb_3 були підготовлені методом гарячого пресування суміші нанорозмірних і мікророзмірних порошків CoSb_3 , синтезованих сольвотермічним методом і плавленням. Аналіз мікроструктури показав, що матеріали складались з нано- і мікрозерен. Наноккомпозитні структури є ефективними у зменшенні теплопровідності в більшій степені, ніж електропровідності, що сприяє підвищенню коефіцієнта термоелектричної ефективності. Безрозмірна величина ZT , що отримана для наноккомпозиту з 40 мас.% включень нанопорошків, складала 0,71. Це на 54 % більше в порівнянні з наноккомпозитом без нанопорошків [21].

Автори роботи [22] досліджували термоелектричні властивості наноккомпозиційних скутерудитів $\text{La}_{0,9}\text{CoFe}_3\text{Sb}_{12}\text{-CoSb}_3$. Метод гідротермальної металізації наночастинок був використаний для отримання шару наночастинок CoSb_3 на поверхні матриці об'ємних зерен $\text{La}_{0,9}\text{CoFe}_3\text{Sb}_{12}$. Наночастки мають характерний розмір 30 нм - 40 нм, у той час як наночастинка може мати товщину до кількох сотень нанометрів. Шар наночастинок, який знаходиться на границі зерен після гарячого пресування, забезпечує додатковий канал для розсіювання фононів. Завдяки зменшенню кристалічної теплопровідності вдалось досягнути значення $ZT=0,5$ при температурі 725 К у зразку з 5 мас.% наночастинок, показуючи 15%-ве поліпшення ZT у порівнянні з зразком без наночастинок [22].

В роботі [23] при температурі 300 К S дорівнює (40-60) мкВ/К. Для таких об'єктів характерні нові цікаві фізичні процеси, висока рухливість носіїв заряду, низька теплопровідність та перспективи використання в

широкому температурному діапазоні [23].

В роботі [24] досліджено надрешітки на основі Bi_2Te_3 та Sb_2Te_3 . Для структури $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ p-типу провідності отримані рекордно великі значення Z : $(7-8) \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ в інтервалі 200 К - 300 К ($Z_{\text{max}}=8 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ при 300 К).

У звіті DARPA/ONR згадується про реалізацію наступних значень критерію Іоффе в надрешітках: 1,1 в SiGe (2000 р.); 1,5 в PbTe (2004 р.). Передбачається реалізація в найближчі роки $ZT=3$ в надрешітках Si-Ge і BiTe-SbTe [24].

В роботі [25] теоретично досліджені нанопроволоки з таких напівпровідникових сполук $A^{\text{II}}B^{\text{IV}}$, як CdTe, ZnTe, ZnSe і ZnS. Розрахунки показують можливість отримання $ZT=6$.

У напівпровідниках фононна теплопровідність може бути зменшена, не викликаючи значного зменшення електропровідності, і основний внесок теплопровідності приходить від фононів [26]. У відповідності до концепції Слека «Фононне скло – електронний кристал [27], теплопровідність практично не залежить від σ і S . Експериментальні дослідження показали [28-30], що теплопровідність нанопровідника і тонких плівок може бути значно нижча, ніж у об'ємних матеріалів за рахунок низької розмірності структури [31-34].

В статті [35] повідомляється про вплив розміру зерен на фононну теплопровідність термоелектричних матеріалів. Це є реальний шлях для підвищення добротності ZT .

Для термоелектричних матеріалів Si і CoSb_3 встановлено, що загальна теплопровідність значно знижується зі зменшенням діаметра зерна, коли d менше 500 нм. У відсотковому відношенні це зменшення можливе до 91% для Si і 68% для CoSb_3 в порівнянні з масивним матеріалом (рис. 1.5) [35].

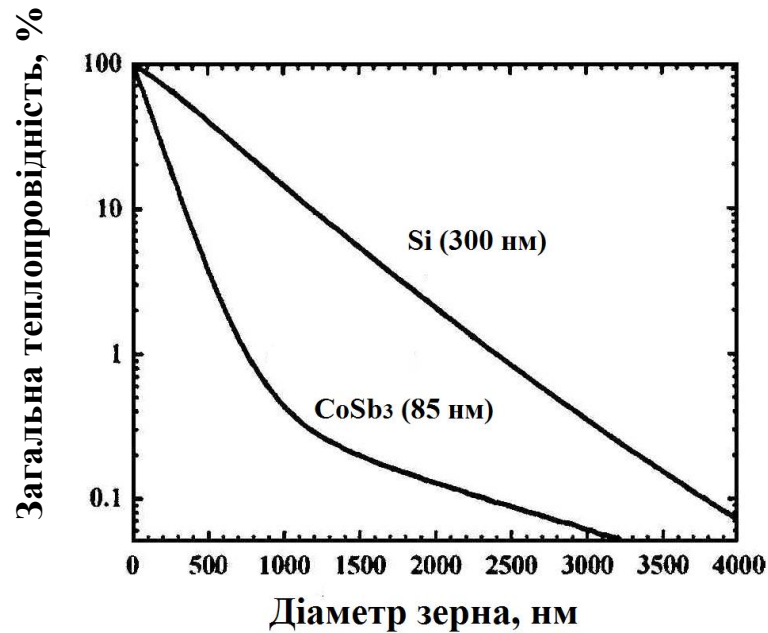


Рисунок 1.5 – Залежність зменшення рівня загальної теплопровідності від діаметру зерна для матеріалів Si ($d=300$ нм) і CoSb₃ ($d=85$ нм) [35]

Результати аналізу моделі фононної провідності виявили, що загальна теплопровідність термоелектричних матеріалів сильно зменшується, коли діаметр зерна складає менше ніж 100 нм [35].

В даний час більшість термоелектричних пристроїв, які наявні у продажі, зазвичай базуються на сплавах Bi₂Te₃-Sb₂Te₃. Авторами [36] методом гарячого пресування нанопорошку Bi₂Te₃ і Sb₂Te₃, отриманого у кульковому млині із кристалічних злитків, одержано наноструктуровані зразки Bi_xSb_{2-x}Te₃, значення ZT для яких при кімнатній температурі досягнуто близько 1,2 і 0,8 при температурі 520 К. Високі значення ZT є результатом низької теплопровідності через розсіювання на дрібних включеннях. Носії заряду ймовірно "виберуть" шлях з низьким опором через великі зерна (рис. 1.6, а), а фонони не "вибирають" свій шлях. Система каналів через великі зерна матиме низький електричний опір і коефіцієнт Зеєбека при цьому істотно не змінюється. Таким чином, змінюючи розмір зерна у відсотках дрібних частинок можна оптимізувати значення ZT (рис. 1.6, б) [37].

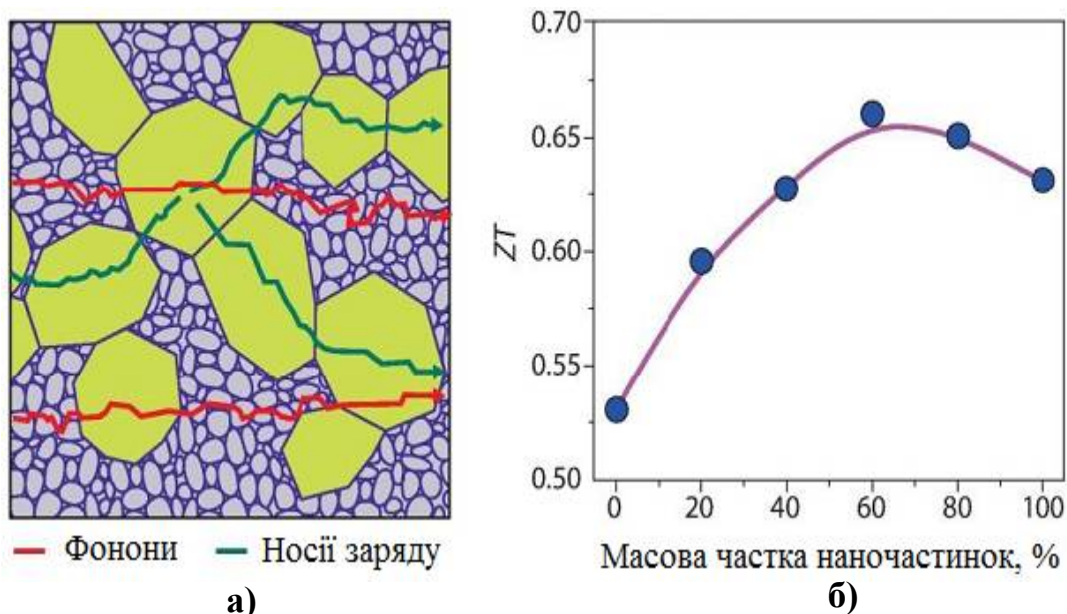


Рисунок 1.6 – Ілюстрація принципу електронів і фонів у нанокompозитах (а) та залежність ZT у Bi_2Te_3 композиті від масової частки наночастинок при кімнатній температурі (б) [37]

У роботах [38-40] досліджувалися нанорозмірні плівки Co-Sb товщиною 30 нм, що отримані методом МПО при різних температурах підкладки. Показано, що розмір зерна в тонких плівках CoSb_3 дуже чутливий до методу осадження і, особливо, до температури підкладки під час осадження. Розмір зерна, що контролюється шляхом зміни параметрів осадження, може бути ключовою особливістю для оптимізації термоелектричних властивостей за рахунок зменшення теплопровідності шляхом збільшення розсіювання фонів на границях зерен [38-40].

Висновки до розділу 1

Показано, що в технічній літературі існують різні дані щодо термічних властивостей матеріалів. Це вимагає проведення додаткових досліджень впливу режиму відпалу для підвищення термоелектричної ефективності.

Базуючись на аналітичних дослідженнях літературних джерел виявлено відсутність даних щодо впливу кількості сурми на електричну провідність.

Встановлено, що існує обмаль даних, обмеженість та розрізненість робіт, присвячених дослідженню термоелектричних властивостей матеріалів. Нанорозмірні плівки на основі скутерудиту CoSb_3 мають високі електропровідні властивості і це дає змогу розглядати їх в якості потенційно нових термоелектричних матеріалів.

2 МАТЕРІАЛИ, МЕТОДИ ЇХ ОТРИМАННЯ, ТЕРМІЧНОЇ ОБРОБКИ І ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Методи осадження нанорозмірних плівок Co-Sb з надлишком сурми на підкладках SiO₂ (100 нм)/Si(001)

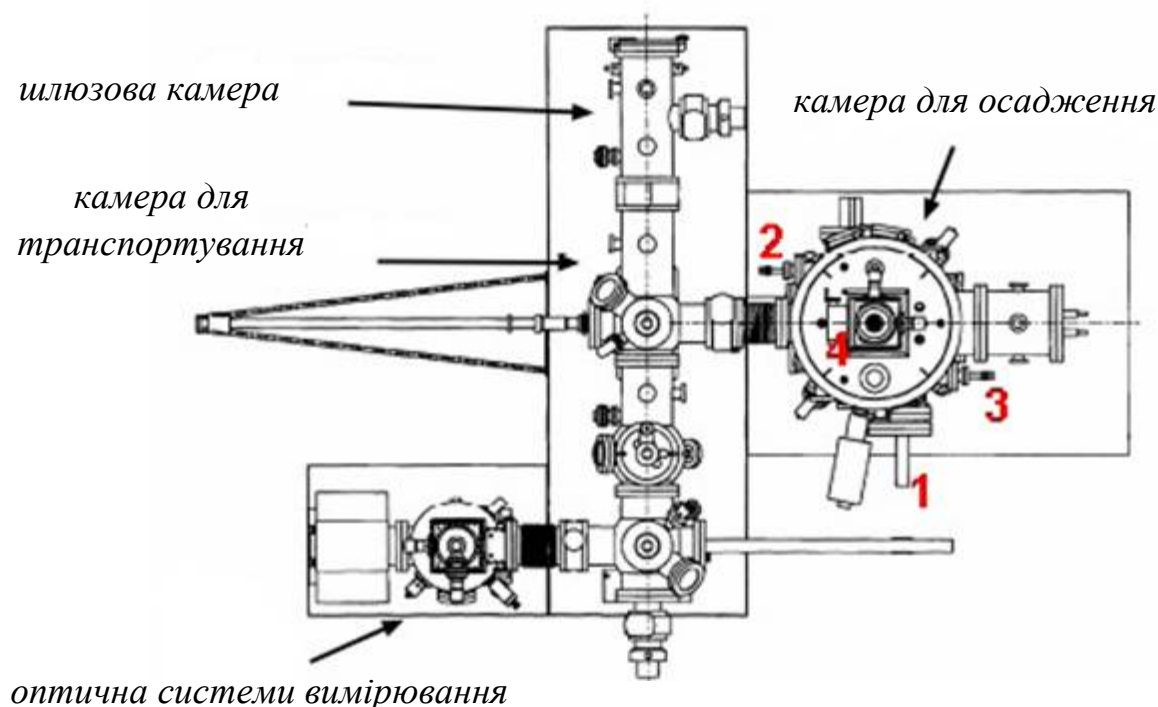
У другому розділі описані методи одержання, параметри термічної обробки та експериментальні методи дослідження фазового складу і структури нанорозмірних плівок та їх електропровідних властивостей.

Зразки для дослідження були одержані на кафедрі фізики поверхні і границь розділів на установці MBI серії SGC600 завдяки співпраці у відповідності з міжнародними проектами ДААД за програмами Л. Ейлера.

Плівкові об'єкти дослідження Co-Sb товщиною 30 нм отримували методом молекулярно-променевого осадження в умовах надвисокого вакууму (не нижче $7 \cdot 10^{-9}$ Па).

Установка для осадження плівок складається із чотирьох основних частин: електронно-променевого випаровувача, ефузера, оптичної системи вимірювання та камери для осадження (рис. 2.1).

При молекулярно-променевому методі використовується ефузійне джерело у вигляді комірки Кнудсена і капілярний випаровувач, в яких енергія до речовини підводиться завдяки резистивному нагріву. Наявність теплових екранів і контроль температури забезпечує однакову енергію випаруваних частинок E та ідеальну діаграму розподілу частинок по напрямленням (конусоїдальний закон Кнудсена). Одним із методів отримання тонких плівок є метод термічного напилення з використанням комірки Кнудсена.



1 – електронно-променевий випаровувач, 2 – ефузер, 3 – оптична системи вимірювання, 4 – камера для осадження

Рисунок 2.1 – Принципова схема установки молекулярно-променевого осадження для отримання зразків

В якості підкладок використовували пластини монокристалічного кремнію Si(001), покриті шаром діоксиду кремнію SiO_2 товщиною 100 нм. Стандартні окислені підкладки монокристалічного кремнію використовуються при виготовленні мікросхем за МОП-технологією. Присутність оксидного шару SiO_2 (100 нм) слугувало бар'єром, що перешкоджає взаємодифузії матеріалу плівки з кремнієм підкладки і утворенню силіцидів. Ці підкладки з оптимальною товщиною 100 нм шару SiO_2 часто використовуються при дослідженнях дифузійних процесів у різних нанорозмірних плівкових системах.

Після введення підкладок у шлюзову камеру, вони протягом однієї години при тиску не менше $5 \cdot 10^{-4}$ Па і при температурі $\sim 200^\circ\text{C}$ нагрівалися, а потім за допомогою спеціального тримача підкладку переміщували і

виставляли в центрі камери осадження. Для рівномірного осадження підкладки обертали. Температуру підкладки ($T_{\text{п}}$) підтримували при 200 °С. Температуру контролювали за допомогою термопари. Початковий тиск у робочій камері складав $\sim 7 \cdot 10^{-9}$ Па. Під час осадження тиск становив $\sim 7 \cdot 10^{-7}$ Па. Застосування надвисокого вакууму дало можливість виключити вплив забруднюючих атомів залишкової атмосфери (N_2 , O_2 , Ar та інші) на фазовий склад і структуру при осадженні та термічній обробці нанорозмірних плівок.

Сурму (Sb) осаджували з ефузера (ефузійне джерело у вигляді комірки Кнудсена), нагрітого до температури 470 °С, з постійною швидкістю 0,3 Å/с. Кобальт (Co) випаровували електронно-променевим методом. Для зміни хімічного складу плівок змінювали швидкість осадження Co в інтервалі (0,027-0,049) Å/с при постійній швидкості осадження Sb. Тривалість осадження в кожному випадку були обрані так, щоб зберегти товщину плівки близькою до 30 нм.

Для калібрування швидкості осадження Sb при різних температурах підкладки та отримання необхідної товщини використовувалися дані Резерфордівського зворотного розсіювання. Товщину плівки додатково контролювали методом рентгенівської рефлектометрії, а також за допомогою кварцового резонатору. Статистична величина похибки при вимірюванні товщини плівок складала ± 1 нм. Для одержання плівки з атомним співвідношенням $r_{\text{Co}}:r_{\text{Sb}}$ розраховували швидкість осадження Co (V_{Co}) за наступною формулою [40]:

$$V_{\text{Co}} = V_{\text{Sb}} \frac{\rho_{\text{Sb}} M_{\text{Co}} r_{\text{Co}}}{\rho_{\text{Co}} M_{\text{Sb}} r_{\text{Sb}}}, \quad (2.1)$$

де V_{Sb} – швидкість осадження Sb (0,3 Å/с);

M_{Co} і M_{Sb} – молекулярні маси;

ρ_{Co} і ρ_{Sb} – густини відповідних компонентів;

r_{Co}/r_{Sb} – атомне співвідношення (для отримання плівки $CoSb_3$ брали значення $r_{Co}/r_{Sb}=1/3$).

Швидкість осадження Co вимірювали за допомогою спеціального датчика густини парового потоку (оптична система вимірювання EIES "Electron Induced Emission Spectroscopy").

2.2 Метод термічної обробки плівок $Co-Sb$

Термічні відпали у вакуумі нанорозмірних плівок проводили на приладі ВУП-5М (вакуумний універсальний пост), зображеного на рис. 2.2. Рівень вакууму складав близько $1,3 \cdot 10^{-3}$ Па. Зразки нагрівалися протягом (1-5) хвилин і витримувались при відповідній температурі в інтервалі від $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ тривалістю 30 с, 0,5 год та 1 год, а потім поступово охолоджувалися до температури $\sim 45\text{ }^{\circ}\text{C}$. З метою визначення термічної стабільності плівок $Co-Sb$ також були проведені довготривалі відпали у вакуумі до 5 год.



Рисунок 2.2 – Зовнішній вигляд приладу вакуумного універсального поста (ВУП-5М)

2.3 Рентгеноструктурний фазовий аналіз

Рентгенографічне дослідження фазового складу та структури зразків виконувались за допомогою зйомок на дифрактометрі Rigaku Ultima IV (випромінювання $\lambda_{\text{CuK}\alpha}$) з використанням сцинтиляційних лічильників за геометрією Брегга-Брентано.

Кожна фаза має свою елементарну кристалічну комірку. Родини атомних площин, що утворюють цю ґратку, мають свій характерний тільки для даної ґратки комплекс значень міжплощинних відстаней d_{hkl} . Визначення фазового складу полікристалічних речовин за їх міжплощинними відстанями є однією з найбільш поширених та порівняно легко вирішуваних завдань рентгенівського аналізу [41].

Для того, щоб хвилі, розсіяні сімейством рівнобіжних площин кристала, дали максимум інтенсивності необхідно виконання наступного співвідношення між міжплощинною відстанню d , кутом падіння рентгенівських хвиль на дану кристалографічну площину θ і довжиною хвилі рентгенівського випромінювання λ [42]:

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad (2.2)$$

де d – міжплощинна відстань, яка властива даній фазі, Å;

θ – брегівський кут, град;

λ – довжина хвилі випромінювання, Å;

n – порядок відображення (будь-яке ціле число).

Ця рівність виражає основний закон дифракції рентгенівських променів у кристалах і називається умовою Вульфа-Брегга. Ця умова має просту фізичну інтерпретацію: рентгенівські хвилі, розсіяні сусідніми атомними площинами кристала, будуть при інтерференції підсилюватися в тому випадку, коли різниця ходу між ними дорівнює цілому числу довжин

хвиль λ . Так як λ для даного випромінювання відома, то задача визначення міжплощинних відстаней і параметра кристалічної ґратки зводиться до знаходження кутів θ для всіх рефлексів рентгенограми. Ідентифікація фаз проводилась за картотекою ASTM з використанням програмного забезпечення CaRine 3.0 шляхом порівняння кутового положення (міжплощинних відстаней) та інтенсивності рефлексів [42].

Співвідношення інтенсивностей ліній на дебаєграмах залежить від ряду факторів, у тому числі від умов зйомки, виду зразка. Це необхідно враховувати при зіставленні експериментальних даних, отриманих у різних умовах. Інтегральна інтенсивність відображення I дорівнює [42]:

$$I \approx \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} pA|F|^2, \quad (2.3)$$

де I – інтегральна інтенсивність;

θ – брегівський кут;

$|F|$ – структурна амплітуда, яка залежить від сортів атомів і їхніх відносних положень;

n – порядок відображення;

A – фактор поглинання (враховує можливе число тонких відображень від монокристала, що накладаються і зливаються в єдину лінію).

У випадку, якщо зразок у дифрактометрі має форму плоскої пластинки, фокусування променів, відбитих від пластинки, робить поглинання незалежним від θ ; поглинання зменшує інтенсивності всіх дифрагованих пучків у рівне число разів і тому воно не впливає на відносні інтенсивності. За таких обставин фактором поглинання A при обчисленнях можна знехтувати [42].

2.4 Резистометричні дослідження

Поверхневий електроопір досліджуваних зразків визначали чотирьох-зондовим методом. Пристрій для вимірювання електричного опору являє собою чотири однаково заточених зондів, що знаходяться на рівній відстані 1 мм один від одного. Цей метод завдяки своїм високим метрологічним показникам та простоті набув найбільш широке застосування в лабораторній і промисловій практиці [43].

Робочий струм, який протікає через зовнішню пару контактів становить приблизно 10 мА, добирається за допомогою еталонного зразка таким чином, щоб показники вольтметра чисельно співпадали зі значенням поверхневого опору в Ом/см². Вимірювання різниці потенціалів, виникаючої між внутрішньою парою контактів, проводилось у різних точках зразка для визначення середнього значення. Схему вимірювання двошарової структури показано на рис. 2.3. Верхній шар має товщину d_1 і електропровідність σ_1 , нижній шар-товщину d_2 і електропровідність σ_2 [43].

Оскільки шари досить тонкі, то легко можна реалізувати умову $d_1, d_2 < S$. В цьому випадку обидва шари по відношенню до зондів включені паралельно і для зондів в лінію виконується рівність [43]:

$$\sigma_1 d_1 + \sigma_2 d_2 = (U/I) \ln(2/\pi) \quad , \quad (2.4)$$

де U – різниця потенціалів, В;

I – сила струму, А.

Якщо електропровідність нижнього шару значно перевищує електропровідність верхнього, то $\sigma_2 d_2 \ll \sigma_1 d_1$ і нижній шар не буде впливати на протікання струму та поверхневий опір верхнього шару може бути визначено за формулою [43]:

$$R_S = (U/I)(\pi/\ln 2) \approx 4,53 \cdot (U/I) \quad (2.5)$$

При вимірюванні багатошарових структур обмежених розмірів, коли d та відстань від зонду до границі зразка приблизно дорівнює S , необхідно враховувати вплив границь на електроопір. Це досягається введенням допоміжного множника. Схема вимірювання поверхневого електроопору в двошаровій структурі показана на рисунку 2.3 [43].

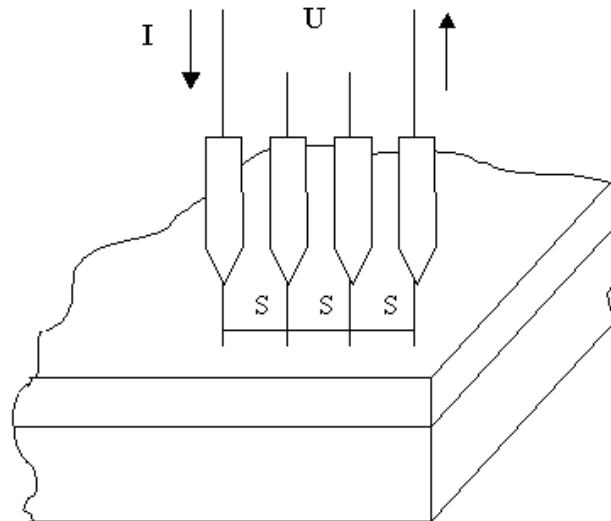


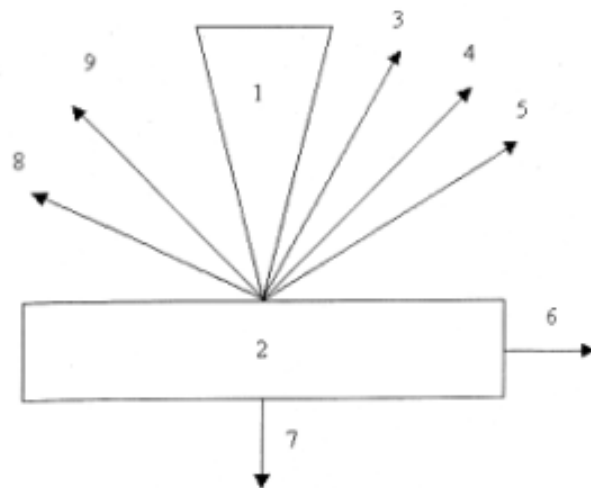
Рисунок 2.3 – Схема вимірювання поверхневого електроопору [43]

Джерелами випадкових похибок можуть бути фотопровідність та фото-е.р.с. на контактах. Тому вимірювання слід проводити в затемненій камері. Щоб виключити ефект нагрівання зразка при проходженні струму через зонди та вплив термоерс, виникаючих на контактах, робочий струм вибирають мінімально можливим. Відлік потенціалу на зондах проводять при двох полярностях струму. Отримані два значення усереднюють. На точність вимірювання значно впливає інжекція неосновних носіїв в напівпровідниках при пропусканні струму. Для зменшення впливу цього явища поверхню зразка піддають механічній обробці абразивними порошками [43].

За умов виконання всіх заходів по мінімізації величини похибок отримуємо значення з відхиленнями на рівні $\pm 4\%$.

2.5 Растрова електронна мікроскопія

Принцип дії заснований на використанні деяких ефектів, що виникають при опроміненні поверхні об'єктів тонко сфокусованим пучком електронів -зондом. Як показано на рис. 2.4 у результаті взаємодії електронів 1 зі зразком (речовиною) 2 генеруються різні сигнали. Основними з них є потік електронів: відбитих 3, вторинних 4, Оже-електронів 5, поглинених 6, що пройшли через зразок 7, а також випромінювань: катодолюмінісцентного 8 і -рентгенівського 9.



1 - електронний промінь, 2 - об'єкт, 3 - відбиті електрони, 4 - вторинні електрони, 5 - Оже - електрони, 6 - струм поглинених електронів, 7 - минулі електрони, 8 -катодолюмінісцентне випромінювання, 9 - рентгенівське випромінювання

Рисунок 2.4 - Ефекти взаємодії електронного променя з об'єктом [41]

Для одержання зображення поверхні зразка використовуються вторинні, відбиті і поглинені електрони. Інші випромінювання застосовуються в РЕМ як додаткові джерела інформації.

Найважливішою характеристикою будь-якого мікроскопа є його дозволяючі здатність, що визначається:

- 1) площею перетину чи діаметром зонда;

- 2) контрастом, створеним зразком і детекторною системою;
- 3) областю генерації сигналу в зразку.

Діаметр зонду $\sim (5-10)$ нм. Розподільча здатність 40 А.

Вплив контрасту на розподільчу здатність виявляється в наступному. Формування контрасту в РЕМ визначається різницею детектуємих сигналів від сусідніх ділянок зразка, чим вона більше, тим вище контраст зображення. Контраст залежить від декількох факторів: топографії поверхні, хімічного складу об'єкта, поверхневих локальних магнітних і електричних полів, кристалографічної орієнтації елементів структури. Найважливішими з них є топографічний, залежний від нерівностей поверхні зразка, а також композиційний, залежний від хімічного складу. Рівень контрасту визначається також і ефективністю перетворення падаючого на детектор випромінювання, що створює сигнал на його виході. Якщо одержуваний у підсумку контраст недостатній, то його можна підвищити, збільшивши струм зонда. Однак великий потік електронів у силу особливостей електронної оптики не може бути добре сфокусований, тобто діаметр зонда зросте і, відповідно, знизиться розподільча здатність.

Інший фактор, що обмежує можливості, залежить від розмірів області генерації сигналу в зразку. Схема генерації різних випромінювань при впливі електронного пучка на зразок представлена на рис. 2.5. При проникненні первинних електронів у зразок вони розсіюються у всіх напрямках, тому усередині зразка відбувається розширення пучка електронів. Ділянка зразка, у якому первинні електрони гальмуються до енергії $E=0$, має грушоподібну форму. Бічне розширення електронного пучка в зразку в цьому випадку має величину від 1 мкм до 2 мкм, навіть коли зонд має діаметр 10 нм. Розбіжність електронів приводить до того, що площа виходу на поверхню зразка електронів буде більше фокуса електронного пучка. У зв'язку з цим процеси розсіювання електронів

усередині зразка дуже впливають на здатність зображень, що можливо одержати у відбитих, вторинних і поглинених електронах.



1 - Оже - електрони, 2 - вторинні електрони, 3 - відбиті електрони, 4 - характеристичні рентгенівські випромінювання, 5 - гальмове рентгенівське випромінювання, 6 – флуоресценції

Рисунок 2.5 - Області сигналів і просторовий дозвіл при опроміненні поверхні об'єкта потоком електронів (зонд) [49]

Відбиті електрони. Вони утворюються при розсіюванні первинних електронів на великі (до 90°) кути в результаті однократного пружного розсіювання чи в результаті багаторазового розсіювання на малі кути. В остаточному разі первинні електрони, випробувавши ряд взаємодій з атомами зразка і втрачаючи при цьому енергію, змінюють траєкторію свого Руху і залишають поверхню зразка. Розміри області генерації відбитих електронів (рис. 2.5) значні і залежать від довжини пробігу електронів у матеріалі зразка. Довжина області зростає із збільшенням напруги, що

Прискорює первинні електрони, і зменшенням середнього атомного номера Z елементів, що входять до складу зразка. Довжина області може змінюватися від 0,1 мкм до 1 мкм. Електрони, що втратили в процесі відображення частину енергії, залишають зразок на відносно великих відстанях від місця падіння електронного зонда. Відповідно перетин, з якого одержують сигнал, буде істотно більше перетину зонда. Тому дозвіл РЕМ у режимі реєстрації відбитих електронів невеликий і змінюється від десятків нанометрів при роботі з невисокими прискорюючими напругами і важкими матеріалами до сотень нанометрів при роботі з великими прискорюючими напругами і легкими матеріалами. Важливою особливістю емісії відбитих електронів є її залежність від атомного номера елементів. Якщо атомний номер атомів матеріалу в крапці падіння первинного пучка електронів малий (легкі атоми), то утвориться менша кількість відбитих електронів з малим запасом енергії. В областях зразка, що містять високу концентрацію атомів з великим атомним номером (важкі атоми), більше число електронів відбивається від цих атомів і на меншій глибині в зразку, тому втрати енергії при їхньому русі до поверхні менше. Ці закономірності використовуються при одержанні зображень у відбитих електронах.

Вторинні електрони. Первинні електрони, що проникають у зразок, взаємодіють з електронами зовнішніх оболонок атомів об'єкта, передаючи їм частину своєї енергії. Відбувається іонізація атомів зразка, а електрони, що вивільняються в цьому випадку, можуть залишити зразок і бути виявлені у виді вторинних електронів. Вони характеризуються дуже малою енергією до 50 еВ і тому виходять з ділянок зразка дуже близьких до поверхні. Глибина шару, що дає вторинні електрони, складає (1-10) нм. У межах цього шару розсіювання електронів дуже мало, і тому при одержанні зображень у вторинних електронах розподільча здатність визначається насамперед діаметром первинного зонду. Вторинні електрони забезпечують максимальну в порівнянні з іншими сигналами розподільчу здатність

порядку (5-10) нм. Тому вони є в РЕМ головним джерелом інформації для одержання зображення поверхні об'єкта, і саме для цього випадку приводяться паспортні характеристики приладу. Кількість вторинних електронів, що утворюється, слабо залежить від атомного номера елемента. Основним параметром, що визначає вихід вторинних електронів, є кут падіння пучка первинних електронів на поверхню об'єкта. Таким чином, варіації нахилу мікроділянок поверхні викликають різко виражені зміни у виході вторинних електронів. Цей ефект використовується для одержання інформації про топографію поверхні. З метою збільшення емісії вторинних електронів часто зразок установлюється під кутом до осі зонда. При цьому буде погіршуватися різкість зображення - його розмивання з країв. Для її виправлення в РЕМ передбачена система компенсації кута нахилу. Метод нахилу зразка застосовують при дослідженні плоских об'єктів (металографічних шліфів і ін.). Для зразків із сильно розвиненим рельєфом не можливо цілком провести корекцію кута нахилу.

Поглинені електрони. При впливі зонда частина генерируємих електронів залишається в обсязі зразка. Так, при енергіях первинного пучка (10...20) кеВ приблизно 50% від загального числа утворених вторинних і відбитих електронів досягають поверхні зразка і залишають її. Електрони, що залишилися, утворюють струм поглинених електронів (рис 2.4). Його величина дорівнює різниці між струмом зонда і струмами відбитих і вторинних електронів. Ця різниця є сигналом для одержання зображення, на яке впливають як топографічний, так і композиційний ефекти.

Електронний мікроскоп дозволяє:

- 1) безпосередньо досліджувати великі площі поверхонь на масивних зразках і навіть деталях у широкому діапазоні збільшень від 10 до 50000 і вище з досить високим дозволом. При цьому не потрібно як для ПЕМ виконання складних і тривалих операцій по виготовленню спеціальних об'єктів - реплік, прозорих для електронного променя. Виключається

можливість погрішностей унаслідок деформації реплік при знятті їх з об'єкта і під дією електронного променя.

2) на РЕМ можна досліджувати загальний характер структури всієї поверхні об'єкта при малих збільшеннях і детально вивчити будь-яку цікавлячу дослідника ділянку при великих збільшеннях. При цьому відпадає необхідність у розробці спеціальних прицільних методів. Перехід від малих збільшень до великих на РЕМ здійснюється швидко і просто. Можливість швидкої зміни збільшення в процесі роботи мікроскопа від 10 до 50000 дозволяє легко встановлювати корисне збільшення. Воно визначається як $M_{\text{отр}} = 200$ мкм, де (1 - діаметр відповідного елемента зображення в мкм. Потрібно також мати на увазі, що зображення буде точно сфокусовано, коли область зондування пучком на зразку менше, ніж розмір елемента зображення.

3) РЕМ має велику глибину фокуса, що дозволяє спостерігати об'ємне зображення структури з можливістю її кількісної оцінки. Створюються умови прямого вивчення структури поверхонь із сильно розвиненим рельєфом, наприклад, зламів.

4) РЕМ оснащений мікроаналізаторами хімічного складу, що дозволяє одержувати більш повну інформацію про поверхню зразка.

Висновки до розділу 2

З метою вивчення фазового складу, структури та електропровідних властивостей у нанорозмірних плівках Co-Sb і вирішення поставлених у роботі завдань застосовано комплекс сучасних методів фізичного матеріалознавства. Режими та параметри відповідного експериментального обладнання підбирались таким чином, щоб забезпечити отримання максимально об'єктивних даних про фазовий склад, структуру та електрофізичні властивості досліджуваних плівкового матеріалу Co-Sb.

3 ФАЗОВИЙ СКЛАД НАНОРОЗМІРНИХ ПЛІВОК Co-Sb З НАДЛИШКОМ СУРМИ, ОСАДЖЕНИХ НА ПІДКЛАДКИ SiO₂(100 нм)/Si(001) ЗА ТЕМПЕРАТУРИ 200 °С, ПІСЛЯ ВІДПАЛІВ У ВАКУУМІ

3.1 Вплив температури відпалу у вакуумі на формування фазового складу в плівках з надлишком сурми Co-Sb ((75-81) ат.% Sb)

Плівки з надлишком сурми CoSb_x(30 нм) (3,1<x≤4,2) (76-81 ат.% Sb) після осадження на підкладку при T_п=200 °C мають двофазну кристалічну структуру: скутерудит CoSb₃ і кристалічна Sb (рис. 3.1). Відпали плівок до температури 500 °C не призводить до зміни фазового складу. Відношення інтенсивностей дифракційних рефлексів I(210)CoSb₂/I(310)CoSb₃ у плівках не змінюється і в ній зберігається двофазна кристалічна структура: CoSb₃ і Sb (рис. 3.1), випромінювання: λ_{Kαβ} - Co [44]. В процесі відпалу при більш високій температурі починає сублімувати сурма і після відпалу при температурі 650 °C протягом 30 с рефлекси кристалічної сурми не спостерігаються – залишається тільки фаза CoSb₃ [44].

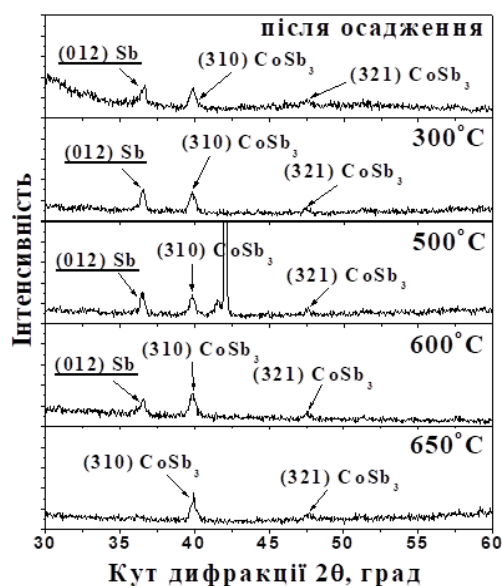


Рисунок 3.1 – Дифрактограми нанорозмірної плівки CoSb_{4,2} (81 ат.% Sb) після відпалів протягом 30 с

Дослідження фазового складу плівок з надлишком сурми $\text{CoSb}_{4,2}$ (81 ат.% Sb) після відпалу у вакуумі протягом 1 години показали, що при температурі вище 450°C починає зменшуватися відношення інтенсивностей рефлексів двох фаз $I(012)\text{Sb}/I(310)\text{CoSb}_3$, що свідчить про початок сублімації атомів надлишкової сурми (рис. 3.2). З підвищенням температури відпалу швидкість сублімації зростає. При температурі 525°C сурма майже повністю сублімує і в плівці залишається в основному тільки фаза скутерудиту (рис. 3.2). Зміна фазового складу відбувається за наступною схемою: $\text{CoSb}_3 + \text{Sb} \xrightarrow{>500^\circ\text{C}(\text{Sb}\uparrow)} \text{CoSb}_3$. Випромінювання: $\lambda_{\text{K}\alpha} - \text{Cu}$.

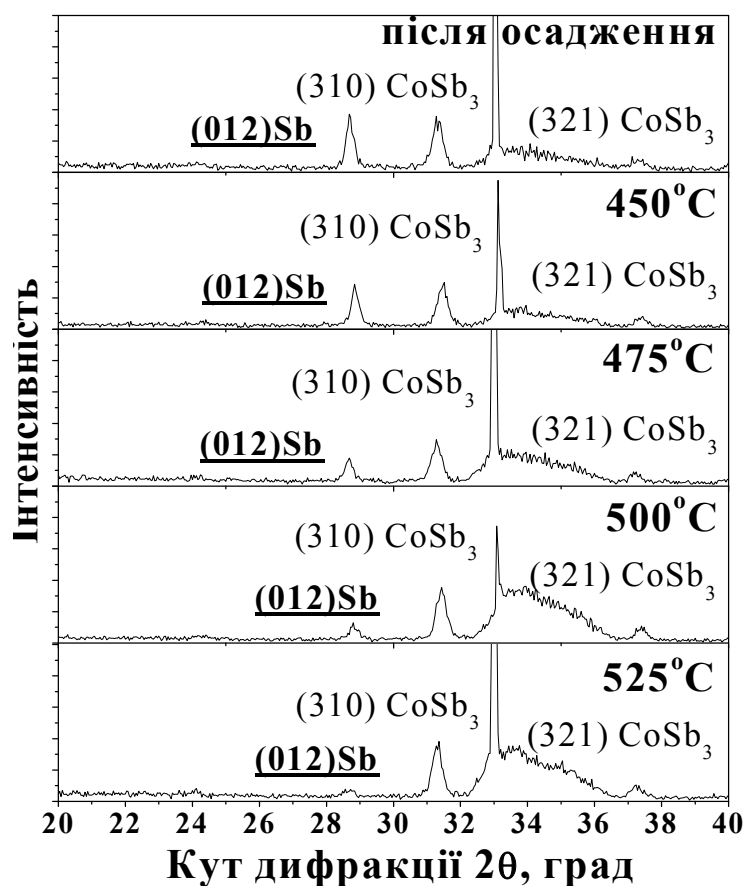


Рисунок 3.2 – Дифрактограми плівки $\text{CoSb}_{4,2}$ (81 ат.% Sb) після відпалів протягом 1 год

Результати рентгеноструктурного фазового аналізу показали, що в плівці $\text{CoSb}_{3,5}$ (78 ат.% Sb) з підвищенням температури відпалу відбувається зменшення параметра a кубічної кристалічної решітки фази CoSb_3 (рис. 3.3, 3.4). При підвищенні температури відпалу від 260 °C до 610 °C період a фази скутерудиту змінюється від 9,047 Å до 8,941 Å. Таким чином можемо зробити висновок про те, що після сублімації вільної сурми, атоми Sb сублімують саме із кристалічної решітки скутерудиту CoSb_3 .

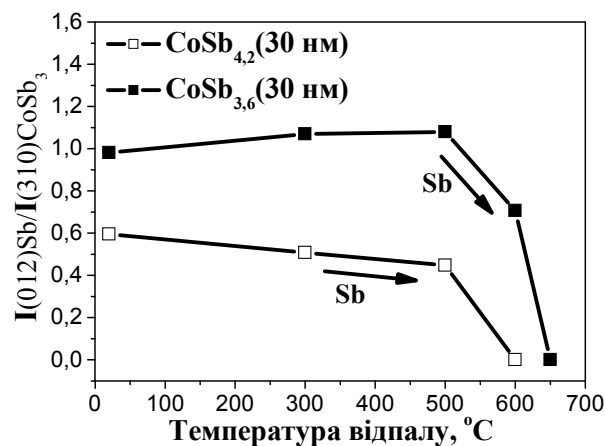


Рисунок 3.3 – Зміна відношення інтенсивностей дифракційних рефлексів в залежності від температури відпалу протягом 30 с

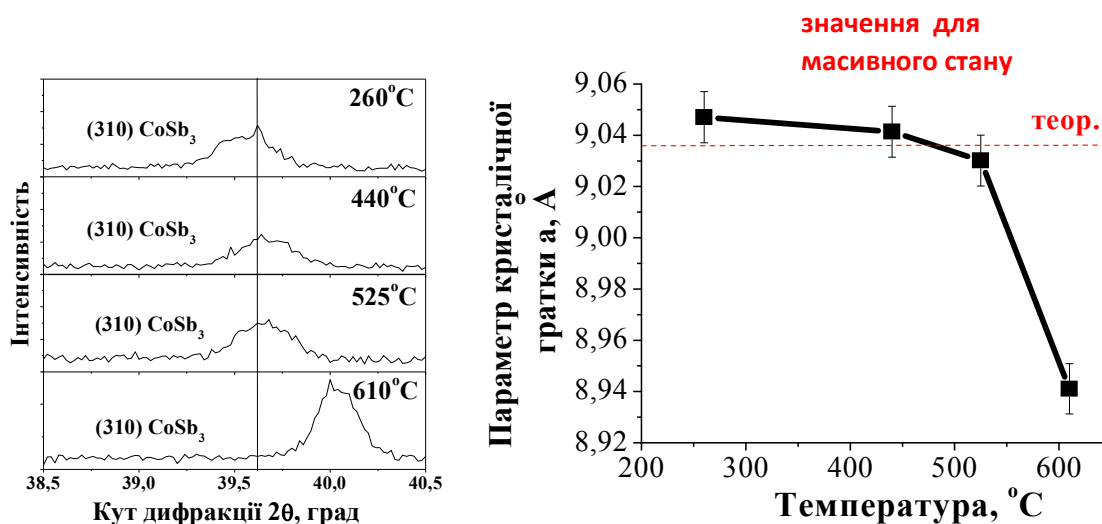


Рисунок 3.4 – Зміна параметра a кристалічної ґратки скутерудиту CoSb_3 нанорозмірної плівки $\text{CoSb}_{3,5}$ (78 ат.% Sb) після відпалу

За методикою Русакова А.А. за відношенням інтенсивностей дифракційних ліній (012) фази Sb та (310) фази CoSb_3 був проведений кількісний фазовий аналіз плівок з двофазним складом: CoSb_3 та Sb (рис. 3.5) [47]. Згідно аналітичних розрахунків у плівці $\text{CoSb}_{3,6}$ (78 ат.% Sb) міститься ~12 % фази кристалічної Sb, а в плівці $\text{CoSb}_{4,2}$ (81 ат.% Sb) – приблизно 22 %. З рисунку 4.9 слідує, що при відпалі вище температури 500°C починає відбуватися сублімація кристалічної сурми [46]. Відмітимо, що процес сублімації Sb характерний також при тривалих відпалах матеріалів Co-Sb у масивному стані [48].

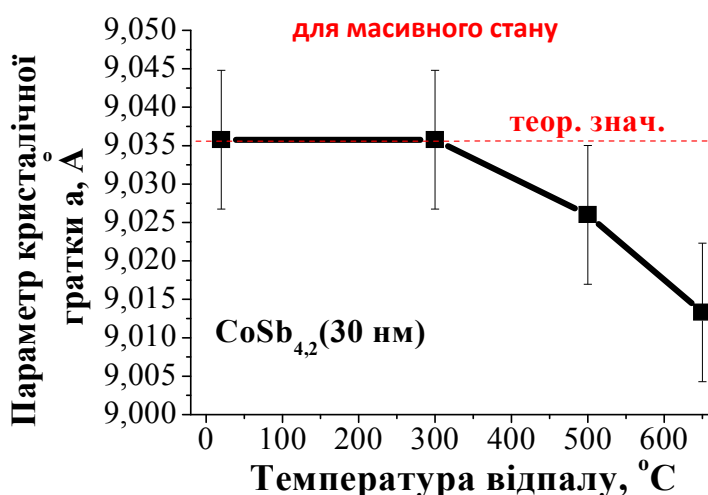


Рисунок 3.5 – Зміна параметра a кристалічної решітки скутерудиту CoSb_3 після відпалів в інтервалі температур (300-650) $^\circ\text{C}$ протягом 0,5 год

В кристалічних плівках з підвищенням температури відпалу період a елементарної комірки скутерудиту також зменшується (рис. 3.5). Це свідчить про те, що при відпалі плівок, після того як надлишкова сурма сублімувала, відбувається розрив хімічних зв'язків у решітці скутерудиту CoSb_3 і частина звільнених атомів сурми звідти сублімує. Це призводить до формування антимоніду CoSb_2 з меншим вмістом сурми [45].

Таким чином, відпали у вакуумі плівок Co-Sb з концентрацією Sb від 75 ат.% до 81 ат.% за температур вищих 300°C призводить до

перебігу фазових перетворень за наступними закономірностями:
 $CoSb_3 + Sb \xrightarrow{>300^\circ C (Sb\uparrow)} CoSb_3 \xrightarrow{>400-500^\circ C (Sb\uparrow)} CoSb_3 + CoSb_2$ внаслідок сублімації атомів Sb як з рентгеноаморфного або кристалічного станів, так і з скутерудиту $CoSb_3$ (рис. 3.6).

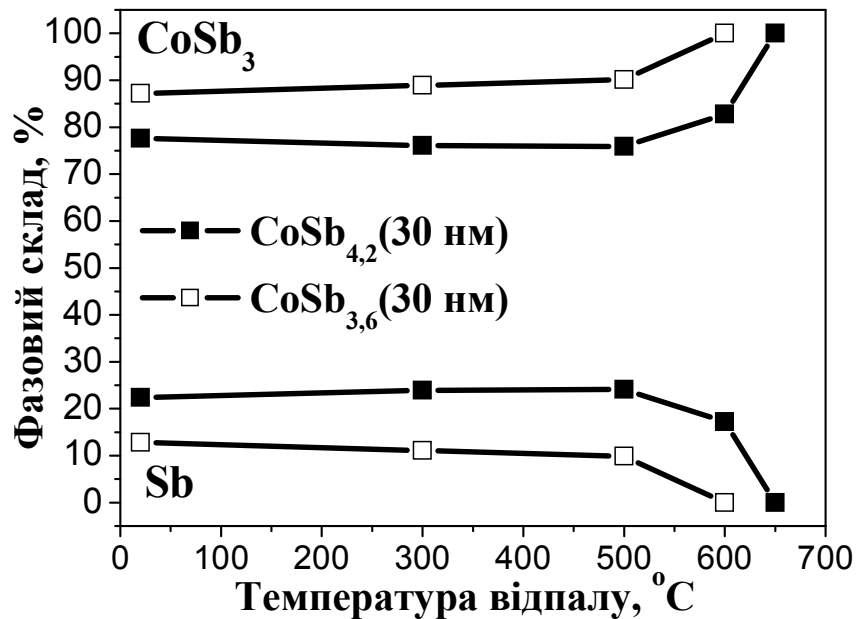


Рисунок 3.6 – Зміна фазового складу плівок $CoSb_{3,6}$ (78 ат.% Sb) та $CoSb_{4,2}$ (81 ат.% Sb) в залежності від температури відпалу протягом 30 с

Таким чином, оцінка термічної стабільності за відношенням інтенсивностей фаз $CoSb_3$ та Sb при відпалах плівок з надлишком сурми з витримкою від 0,5 год до 5 год у температурному інтервалі (300-500) °C показала, що стабільність фазового складу в нанорозмірних плівках кристалічного складу $CoSb_x(30 \text{ нм})$ ($3,0 \leq x \leq 4,2$) ((75-81) ат.% Sb) зберігається до температури ~300 °C. Про це свідчить незмінність відношення відповідних дифракційних максимумів – $I(012)Sb/I(310)CoSb_3$ (рис. 3.7) [49].

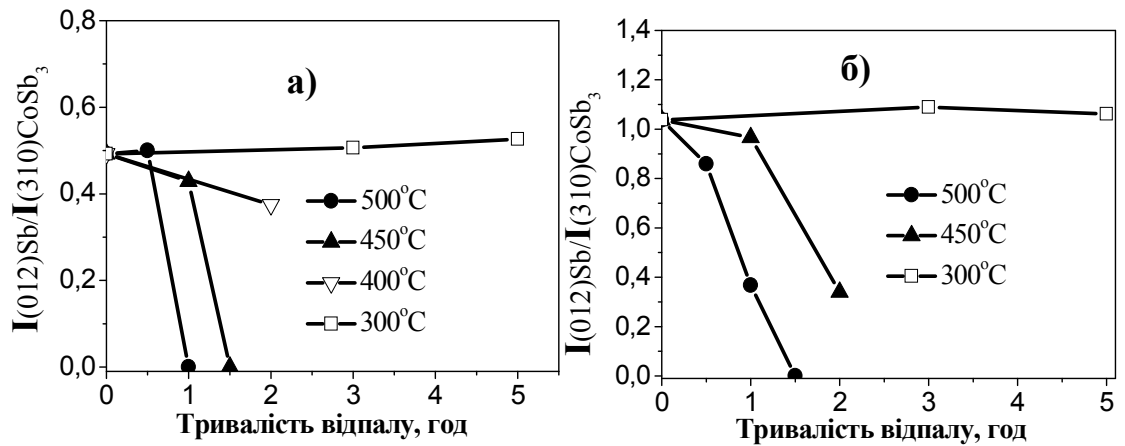


Рисунок 3.7 – Залежність відношення інтенсивностей дифракційних максимумів плівок $CoSb_{3.6}$ (78 ат.% Sb) (а) та $CoSb_{4.2}$ (81 ат.% Sb) (б) від тривалості відпалу у вакуумі

3.2 Дослідження морфології нанорозмірних плівок Co-Sb за допомогою растрової електронної мікроскопії (РЕМ)

За допомогою растрового електронного-мікроскопу було зроблено знімки морфології поверхні тонкопліткових структур $CoSb_x$ (30 нм) ($3,1 < x \leq 4,2$) (76-81 ат.% Sb) після осадження та після відпалу у вакуумі. Ці знімки представлено на рис. 3.8 - 3.9.

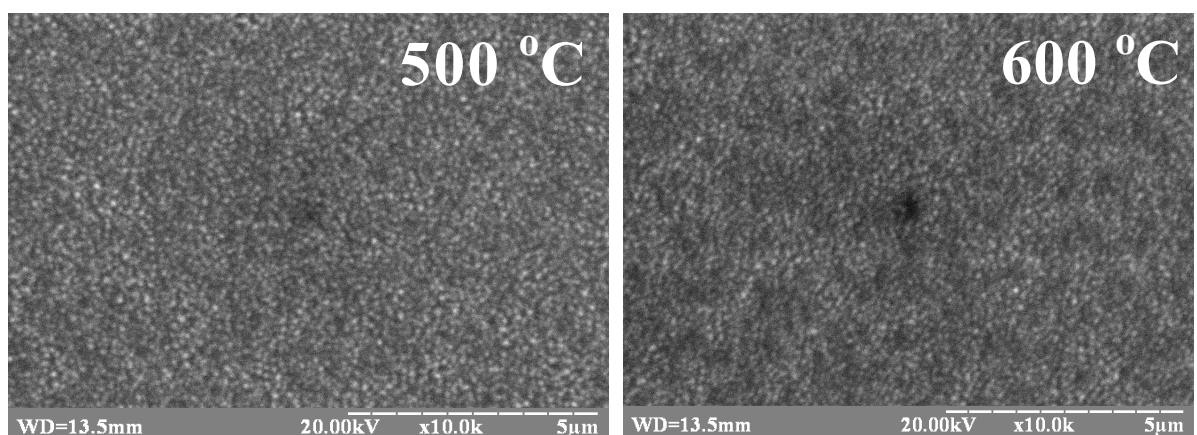


Рисунок 3.8 – РЕМ-зображення поверхні плівки $CoSb_{3.59}$ (30 нм), відпал у вакуумі протягом 30 с

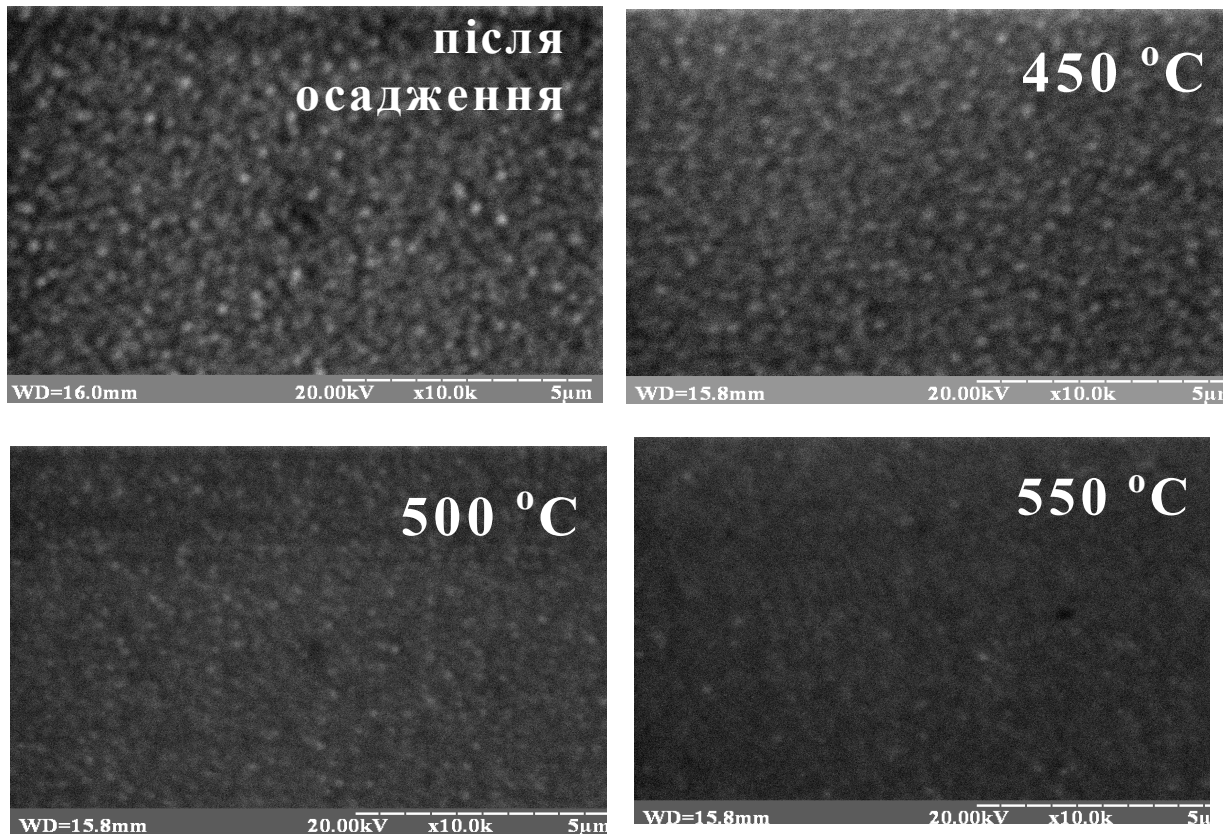


Рисунок 3.9 – РЕМ-зображення поверхні плівки $\text{CoSb}_{4.16}(30 \text{ нм})$, відпал у вакуумі протягом 1 год

На рис. 3.8 видно, що структура плівки після осадження є рівномірною, без розривів. Згідно рентгеноструктурного фазового аналізу в плівці $\text{CoSb}_{3.6}(30\text{нм})/\text{SiO}_2(100\text{нм})/\text{Si}(001)$ після осадження спостерігається двофазовий стан, присутні дві фази в кристалічному стані – CoSb_3 з кубічною кристалічною ґраткою та фаза вільної Sb .

Знімки, отримані в режимі відбитих електронів, несуть інформацію про елементний склад – мають фазовий контраст. Тобто, області, які збагачені елементом з більшим атомним номером виглядають яскравіше, оскільки мають більшу густину. Це дає можливість вважати, що на растровому електронно-мікроскопічному знімку білі сформовані зерна відповідають утвореним кластерам Sb_2 та Sb_4 , а сіра область відповідно – CoSb_3 (рис. 3.8, а). За літературними джерелами було визначено, що Sb має

тенденцію до утворення додатково молекулярних кластерів Sb_2 і Sb_4 , які мають більшу густину. Подібні процеси вивчали автори статті [51].

Після сублімації сурми світлі області зникають при температурі відпалу 550°C , що підтверджується рентгенівськими даними.

Результати досліджень рентгеноструктурного фазового аналізу та методу мікроскопії дають змогу констатувати, що при відпалах у вакуумі кристалічних плівок надлишкова сурма спочатку дифундує до границь зерен, а потім звідти сублімує.

Слід відмітити, що наслідком протікання процесу сублімації в плівці є підвищення дефектності структури. Встановлено, що вплив фазових перетворень на структуру плівок відображається в зменшенні розміру зерен з підвищенням температури відпалу за рахунок сублімації Sb . При цьому підвищується дефектність структури: збільшується протяжність міжзеренних границь, з'являються нанорозмірні пори. Визначено, що розмір зерен у плівці складу скутерудиту CoSb_3 після відпалів має менші значення в порівнянні з плівками з двофазним складом. Наявність сукупності таких факторів сприяє підвищенню коефіцієнта термоелектричної ефективності ZT за рахунок зменшення коефіцієнта теплопровідності.

3.3 Електроопір плівок Co-Sb та після відпалу у вакуумі

Поведінка залежності електроопору як функції $R=f(T)$ нанорозмірної плівки $\text{CoSb}_{3,1}$ (76 ат.% Sb), осадженої при температурі 200°C , з наявною кристалічною фазою CoSb_3 , з підвищенням температури нагріву має вигляд кривої, що характерна для напівпровідника з іонним типом провідності (рис. 3.10). При охолодженні до кімнатної температури електроопір зростає і його температурна залежність як при нагріві, так і при охолодженні співпадає. Це пов'язано з тим, що фазовий склад у процесі термічного нагріву не змінюється [50].

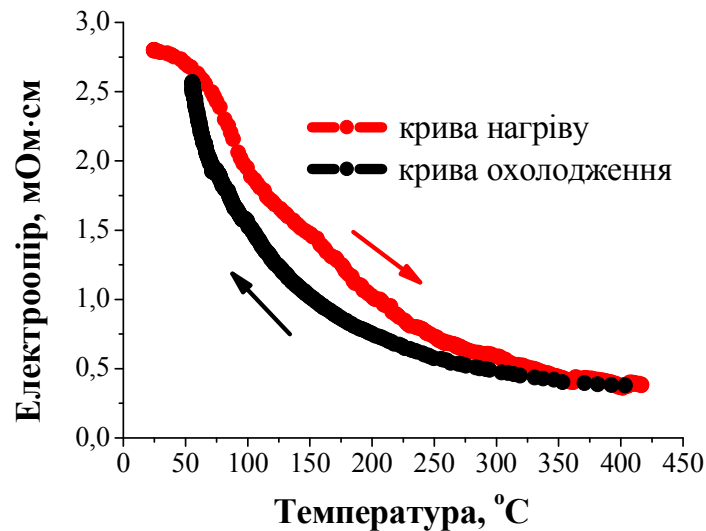


Рисунок 3.10 – Залежність електроопору кристалічної плівки $\text{CoSb}_{3,0}$ (75 ат.% Sb) від температури нагріву

Питомий електроопір досліджуваних кристалічних плівок Co-Sb при відпалах за температур (400-500) °C має постійне значення, що пов'язано з незмінністю фазового складу (рис. 3.11). Різке збільшення питомого електроопору після відпалу при температурі 550 °C пов'язано з тим, що після сублімації кристалічної Sb, яка має металічний тип провідності, в плівці залишається більш високоомна фаза CoSb_3 . На збільшення питомого електроопору також впливає підвищена дефектність структури за рахунок сублімації атомів Sb із плівки.

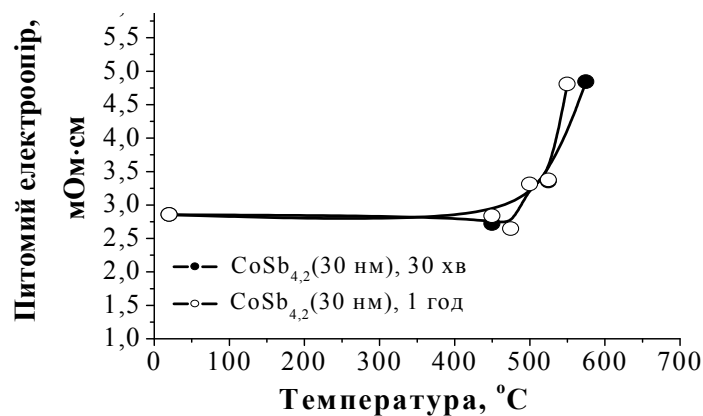


Рисунок 3.11 – Залежність питомого електроопору кристалічних плівок $\text{CoSb}_{4,2}$ (81 ат.% Sb) від температури відпалу

Електропровідні властивості досліджуваних плівок після відпалів залежать від їх фазового складу. Фаза скутерудиту CoSb_3 являється напівпровідником і має більший електроопір у порівнянні з іншими фазами CoSb_2 та Sb , у яких напівпровідниковий і металічний тип провідності, відповідно.

Висновки до розділу 3

1. Встановлено, що в нанорозмірних плівках Co-Sb з підвищеним вмістом сурми після осадження на підкладку $\text{SiO}_2(100 \text{ нм})/\text{Si}(001)$ за температури 200°C відбувається формування двофазної структури: скутерудит CoSb_3 та кристалічна фаза Sb .

2. Показано, що плівки Co-Sb з підвищеним вмістом сурми CoSb_3 термостабільні до $\sim 300^\circ\text{C}$.

3. Встановлено, що збільшення питомого електроопору в плівках Co-Sb після відпалу вище температури 500°C обумовлене зміною фазового складу – після сублімації кристалічної Sb , яка має металічний тип провідності, в плівці залишається більш високоомна фаза CoSb_3 .

4 РОЗРОБКА СТАРТАП – ПРОЕКТУ

4.1 Опис ідеї проекту

Стартап-проект має на меті впровадження новітніх технологій у всі сфери діяльності людини від малого до великого бізнесу. Основна ідея проекту наведена у таблиці 4.1.

Таблиця 4.1 – Опис ідеї стартап-проекту [52]

Зміст ідеї	Напрямки застосування	Вигоди для користувача
Напилення термоелектричних покриттів та наноплівок	1) Електропровідне покриття для електроніки	1) Відносно низька тривалість процесу напилення;
	2) Відновлення термоелектричного покриття	2) Невелика вартість процесу;
	3) Виготовлення надтонких «елементів Пельтьє»	3) Покриття, здатне проводити та відтворювати електрику.

Проведено аналіз потенційних техніко-економічних переваг ідеї порівняно із пропозиціями конкурентів:

- визначено перелік техніко-економічних властивостей та характеристик ідеї;
- визначено попереднє коло конкурентів, вже існуючих на ринку, та проведено збір інформації, задля визначення значень техніко-економічних показників для ідеї власного проекту та проектів-конкурентів;

- проведено порівняльний аналіз показників: для власної ідеї визначено показники, що мають а) гірші значення (W, слабкі); б) аналогічні (N, нейтральні) значення; в) кращі значення (S, сильні) (таблиця 4.2).

Таблиця 4.2 – Визначення сильних, слабких та нейтральних характеристик ідеї проекту

№ п/ п	Характеристи ки ідеї	(потенційні) послуги конкурентів				W (слабка сторона)	N (нейтр альна сторона)	S (сильна сторона)
		Мій проект	Samsung	Intel	IBM			
1.	Інженерні послуги	Має	Має	Має	Має	-	-	+
2.	Дослідження та аналіз	Має	Має	Має	Немає	-	-	+
3.	Фінансова звітність та консалтингов і послуги	Має	Має	Немає	Немає	-	+	-
4.	Розробка програмного забезпечення	Немає	Немає	Має	Немає	+	-	-
5.	Підбір специфічного напилення	Немає	Має	Немає	Має	-	-	+

Визначений перелік слабких, сильних та нейтральних характеристик та властивостей ідеї потенційних послуг, що є підґрунтям для формування його конкурентоспроможності.

4.2 Технологічний аудит ідеї проекту

В межах даного підрозділу необхідно провести аудит технології, за допомогою якої можна реалізувати ідею проекту (технології створення товару).

Головна ідея зміцнення деталей представлена у таблиці 4.3.

Таблиця 4.3 – Технологічна здійсненність ідеї проекту [53]

Ідея проекту	Технології її реалізації	Наявність технологій	Доступність технологій
Нанесення термоелектричного покриття.	Ефузійне осадження та випаровування електронно-променевим методом	Дані технології існують. В розробці/добробці їх немає необхідності.	Так, дані технології доступні.

За результатами аналізу видно, що можливості технологічної реалізації проекту, та методи реалізації є можливими.

4.3 Розрахунок собівартості проведення дослідження

Планова собівартість виконання дослідження, як один з найважливіших економічних показників, відображає рівень матеріальних та трудових витрат, а її планування забезпечує отримання необхідних результатів при мінімальних витратах. Обчислення собівартості дослідження здійснюється за наступними калькуляційними статтями:

- 1) витрати на основні матеріали;
- 2) витрати на спецобладнання, необхідне для проведення експерименту;

- 3) витрати на заробітну платню персоналу;
- 4) відрахування в соцстрах;
- 5) витрати на службові відрядження;
- 6) витрати на послуги сторонніх організацій;
- 7) інші невраховані прямі витрати по темі;
- 8) накладні витрати.

Витрати на основні матеріали

Визначення витрат на матеріали, які необхідні для проведення експерименту, проводяться виходячи із вартості та необхідної кількості матеріалів. Дані про основні матеріали, які необхідні для проведення експерименту наведені в таблиці 4.4.

Таблиця 4.4 – Вартість основних матеріалів

Найменування матеріалів	Одиниця вимірювання	Кількість	Ціна, грн.	Сума, грн.
1. Чистий Sb	кг.	0,1	279	27,9
2. Чистий Со (порошок)	кг.	0,1	1890	189
3. Кремнієва підкладка	шт.	1	400	400
В цілому				616,9

Транспортні витрати приймаємо в розмірі 10% від ринкової вартості:
 $616,9 \times 0,1 = 61,69$ грн.

Повна сума витрат на матеріали: $616,9 + 61,69 = 678,59$ грн.

Витрати на спеціальне обладнання та прилади

Всі роботи виконуються на вже наявному обладнанні. Витрати на утримання та експлуатацію обладнання відносяться до накладних витрат.

Зарплата виконавців по темі, основна та додаткова

Витрати за цією статтею складаються з основного та додаткового фонду заробітної плати.

Розрахунок витрат основної заробітної платні ведеться на основі даних по трудомісткості виконання окремих етапів НДР та денної заробітної платні виконавців (табл. 4.5).

Таблиця 4.5 – Розрахунок денної заробітної платні виконавців теми

Виконавець	Місячний оклад, грн	Денна ЗП, грн.
Відповідальний виконавець теми, провідний науковий співробітник	12000	571,45
Інженер-дослідник	7500	357,15
Лаборант	5000	238,10

Тривалість різних етапів виконання НДР наведена в табл. 4.6.

Таблиця 4.6 – Трудомісткість різних етапів виконання науково дослідницької роботи

Етапи НДР	Трудомісткість, людино/день		
	Відповідальний виконавець теми	Інженер- дослідник	Лаборант
1. Постановка задачі та визначення напрямів дослідження	2	2	-

Етапи НДР	Трудомісткість, людино/день		
	Відповідальний виконавець теми	Інженер-дослідник	Лаборант
2.Вивчення літератури	6	10	-
3.Розробка методики проведення робіт	5	5	5
4.Підготовка зразків	-	-	3
5.Підготовка обладнання	-	2	5
6. Проведення рентгеноструктурного фазового аналізу та визначення електроопору	-	10	10
7.Обробка експериментальних результатів	-	12	6
8.Обговорення результатів	5	5	5
9.Оформлення результатів	3	3	3
Разом	19	47	38

Величина прямого фонду заробітної платні (**ПФЗП**) визначається як добуток трудомісткості на денну заробітну платню виконавця:

$$\text{ПФЗП} = 19 \times 571,45 + 47 \times 357,15 + 38 \times 238,10 = 36691,40 \text{ грн.}$$

$$\text{ПФЗП} = 36691,40 \text{ грн.}$$

Додатковий фонд заробітної платні (**ДФЗП**) складає 30 % від прямого фонду.

$$\text{ДФЗП} = \text{ПФЗП} \cdot 0,3 = 11007,42 \text{ грн.}$$

Сума прямого та додаткового фондів заробітної платні: $\text{ПФЗП} + \text{ДФЗП} = 36691,40 + 11007,42 = 47698,82 \text{ грн.}$

Відрахування на соціальні заходи

На сьогоднішній день відрахування на соціальні заходи у відсотках від суми прямого та додаткового фондів заробітної плати, тобто від повного фонду заробітної плати, складають 22%.

Таким чином, відрахування на соціальні заходи складуть:

$$V_c = (\text{ПФЗП} + \text{ДФЗП}) \times 0,22 = 47698,82 \times 0,22 = 10493,74 \text{ грн.}$$

Витрати на службові відрядження

Згідно з планом даної НДР службові відрядження не передбачаються.

Витрати на послуги сторонніх організацій

Згідно з планом даної НДР послуги сторонніх організацій не передбачаються.

Інші прямі невраховані витрати

Витрати по цій статті визначаються у розмірі 10% від суми всіх врахованих планових прямих витрат по темі:

$$P_n = (47698,82 + 10493,74 + 678,59) \times 0,1 = 5887,11 \text{ грн.}$$

Накладні витрати

До накладних витрат відносять:

- адміністративну заробітну плату – управлінського персоналу, господарського та обслуговуючого персоналу з нарахуванням органам страхування;
- витрати на придбання експериментального обладнання та приладів;
- витрати по охороні праці та на техніку безпеки;
- амортизація приладів, устаткування та установок;
- витрати на воєнізовану охорону;
- інші загальногосподарські та дослідницькі витрати, тощо.

За нормативами для КПІ ім. Ігоря Сікорського величина накладних витрат складає 20 % від основної заробітної платні персоналу науково дослідної роботи: $H_b = 36691,40 \times 0,20 = 7338,28 \text{ грн.}$

Планова кошторисна вартість дослідження

Плановий кошторис витрат по темі досліджень наведено в таблиці 4.7.

Таблиця 4.7 – Планова кошторисна вартість НДР по темі

Назви калькуляційних статей	Позначення	Сума		Примітки
		грн.	% до загального	
Пряма та додаткова зарплатня персоналу	Зпд	47698,82		66,46%
Відрахування на соціальні заходи	Вс	10493,74	14,62%	37,1 % від ЗП
Витрати на матеріали	См	678,59	0,52%	За розрахунком
Витрати на обладнання	Соб	-	-	Не планується
Витрати на службові відрядження	Св	-	-	Не планується
Роботи та послуги сторонніх організацій	Сі	-	-	Не планується
Інші невраховані прямі витрати по темі	Пн	5887,11	8,16%	10% від врахованих прямих витрат
Накладні витрати	Нв	7338,28	10,22%	20% від основної заробітної платні
Разом	З	72,096,54	100%	-

Зроблені розрахунки дозволяють визначити загальну планову кошторисну вартість виконання НДР.

4.4 Аналіз ринкових можливостей запуску стартап – проекту

Основні оператори ринку: Основними операторами ринку є державні та приватні конструкторські відділи, які виконують роботу тільки на власні підприємствах та організації, що виконують консалтингові послуги в сфері інжинірингу, аудиту та аутсорсингу.

Попередня характеристика потенційного ринку стартап проекту вказана в таблиці 4.8.

Таблиця 4.8 – Попередня характеристика потенційного ринку стартап – проекту

№ п/п	Показники стану ринку (найменування)	Характеристика
1	Кількість головних гравців	3
2	Динаміка ринку (якісна оцінка)	Зростає
3	Наявність обмежень для входу (вказати характер обмежень)	Немає конкурентів на українському ринку
4	Специфічні вимоги до стандартизації та сертифікації	ДСТУ, ГОСТ, ISO, ICS 31.080.01, ICS 31.080.99

За результатами аналізу таблиці можна зробити висновок що ринок є привабливим для входження за попереднім оцінюванням.

Визначимо потенційні групи клієнтів, їх характеристики, та формуємо орієнтовний перелік вимог до товару для кожної групи (табл. 4.9).

Таблиця 4.9 – Характеристика потенційних клієнтів стартап – проекту [54]

Потреба що формує ринок	Цільова аудиторія (цільові сегменти ринку)	Відмінності у поведінці різних потенційних цільових груп клієнтів	Вимоги споживачів до товару
Уможливлення виробітку електроенергії від теплоти, що виділяється від електроприладів	Виробники портативних гаджетів (телефони, ігрові пристрої, тощо)	-новітня техніка та технології, які застосовуються; -швидкість та високий об'єм виготовлення продукції; -кваліфікований персонал; -гарантія якості;	●якість; ●допустима собівартість; ●надання гарантій; ●об'єми виготовлення;

Ми можемо спостерігати, що для запровадження стартап-проекту необхідно мати відмінності у поведінці різних цільових груп клієнтів, а саме новітню техніку і технології, які потрібно розвивати з напливом кількості цільової групи.

Після визначення потенційних груп клієнтів проводиться аналіз ринкового середовища: складаються таблиці факторів, що сприяють ринковому впровадженню проекту, та факторів, що йому перешкоджають.

Фактори в таблиці подавати в порядку зменшення значущості. Усі фактори загроз вказані у таблиці 4.10.

Таблиця 4.10 – Фактори загроз [55]

№ п/п	Фактор	Зміст загрози	Можлива реакція компанії
1	Загроза появи нових конкурентів	Нові конкуренти привносять у галузь нові виробничі потужності й прагнуть роздобути частку ринку збуту, тим самим, знижуючи позиційний прибуток.	Знижує загальний потенціал прибутковості в галузі. Запекла конкуренція в галузі знижує прибутковість, оскільки вимагає додаткових витрат (витрати на рекламу, організацію збуту, науково-дослідні й дослідно-конструкторські розробки (НДДКР)).
2	Обмежений ринок	Достатня кількість продукції, яка завоювала статус бренда	Скорочення обсягів продажів у результаті порушення договірних зобов'язань;
3	Відсутність можливості отримання знижок при закупівлях внаслідок невеликих обсягів	Велика вартість на закупівлю сировинної продукції та малий ринок збуту готової	<ul style="list-style-type: none"> - втрати ліквідності; - втрати платоспроможності; втрати фінансової рівноваги;

№ п/п	Фактор	Зміст загрози	Можлива реакція компанії
4	Слабкий рівень технічної оснащеності	Зростання кількості потребуючої продукції, в свою чергу збільшення кількості та якості технічного обладнання	- втрати дохідності бізнесу в результаті зниження рівня репутації; скорочення обсягів виробництва в результаті використання застарілого обладнання.

Для визначення потенційних клієнтів важливо провести аналіз фактору можливостей (табл. 4.11), та визначити сильні сторони проекту.

Таблиця 4.11 – Фактори можливостей [56]

№ п/п	Фактор	Зміст можливості	Можлива реакція компанії
1	Вихід на нові ринки або сегменти ринку	Можливості розширення виробництва, збуту.	Збільшує кількість продукції, що у свою чергу призводить до розширення виробничої діяльності
2	Розвиток НДДКР	Можливість розширення якості та швидкості вихідної продукції	Нові технології сприяють зменшенню собівартості послуги, а відповідно, і її вартості для клієнтів; збільшенню обсягів продажу; створення/видозміна послуги.

№ п/п	Фактор	Зміст можливості	Можлива реакція компанії
3	Високий рівень технічної оснащеності	Можливість залучення високо кваліфікаційних спеціалістів; Вихід на новий більш прибутковий ринок	Збільшення якості та кількості продукції

Після аналізу конкуренції проводиться більш детальний аналіз умов конкуренції в галузі (за моделлю п'яти сил М. Портера).

М. Портер вирізняє п'ять основних факторів, що впливають на привабливість вибору ринку з огляду на характер конкуренції. Це:

- конкурент, що вже є у галузі;
- потенційні конкуренти;
- наявність товарів-замінників;
- постачальники, що конкурують за ринкову владу;
- споживачі.

Таким чином, ми визначили середні значення впливу появи нових конкурентів, сили впливу товарів-замінників, сили впливу покупців, сили впливу постачальників, інтенсивності конкуренції між фірмами [57].

Фінальним етапом ринкового аналізу можливостей впровадження проекту є складання SWOT-аналізу (матриці аналізу сильних та слабких сторін, загроз та можливостей) (табл. 4.12) на основі виділених ринкових загроз та можливостей, та сильних і слабких сторін.

Перелік ринкових загроз та ринкових можливостей складається на основі аналізу факторів загроз та факторів можливостей маркетингового середовища. Ринкові загрози та ринкові можливості є наслідками (прогнозованими результатами) впливу факторів, і, на відміну від них, ще не є реалізованими на ринку та мають певну ймовірність здійснення. Наприклад: зниження доходів потенційних споживачів – фактор загрози, на

основі якого можна зробити прогноз щодо посилення значущості цінового фактору при виборі товару та відповідно, – цінової конкуренції (а це вже – ринкова загроза).

Таблиця 4.12 – SWOT - аналіз стартап – проекту [58]

Сильні сторони (S):	Слабкі сторони (W):
<ul style="list-style-type: none"> ● Кваліфікований колектив; ● Доступні початкові матеріали; ● Вузкий напрямок надаваних послуг; ● Послуга не має аналогів на українському ринку; ● Для впровадження послуги потрібно відносно мало затрат. 	<ul style="list-style-type: none"> ● Брак власного устаткування; ● Наявність на міжнародному ринку ринку компаній, які мають своїх покупців/клієнтів, і, відповідно, добру репутацію.
Можливості (O):	Загрози (T):
<ul style="list-style-type: none"> ● Посилення позиції на ринку; ● Підвищення кваліфікації персоналу в галузі сучасних технологій, менеджменту та маркетингу; ● Збільшення різноманітності продуктів; 	<ul style="list-style-type: none"> ● Моливість появи конкурентів; ● Швидке копіювання конкурентами; ● Поява товарів-замінників;

Перелік слабких та сильних сторін та властивостей ідеї потенційної послуги є підґрунтям для формування його конкурентоспроможності та новий метод поверхневої обробки деталей дає можливість при мінімальних затратах підприємства виготовляти та випускати порівняно якісну та дешеву для клієнта продукцію [59].

4.5 Розроблення ринкової стратегії проекту

Структура ринкової стратегії, тобто рішень, що визначають взаємовідносини підприємства з ринком ресурсів, багато в чому аналогічна структурі товарно-ринкової стратегії підприємства. Так само як і у випадку товарно-ринкової стратегії, мова тут йде про двох сферах стратегічних рішень: по-перше, рішень, що визначають поведінку підприємства на ринках матеріальних факторів виробництва (засобів і предметів праці); по-друге, рішень про номенклатуру, обсяги та якість придбаних і використовуваних усередині підприємства ресурсів.

Ринкова стратегія підприємства розробляється на основі досліджень і прогнозування кон'юнктури товарного ринку, вивчення покупців, вивчення товарів, конкурентів та інших елементів ринкового господарства. Найбільш поширеними стратегіями маркетингу є:

- проникнення на ринок;
- розвиток ринку;
- розробка товару;
- диверсифікація;

Спираючись на основні характеристики послуги, варто визначитись з базовою стратегією розвитку підприємництва. Оскільки дана послуга передбачає менші витрати, порівняно із схожими видами послуг, варто застосувати стратегію спеціалізації. Це є доцільним, оскільки підприємство може завоювати клієнтів як за допомогою меншої вартості наданих послуг, так і за допомогою диференціації [59].

Наступним кроком є вибір стратегії конкурентної поведінки (табл. 4.13).

Таблиця 4.13 – Визначення базової стратегії конкурентної поведінки

Чи є проект "першопрохідцем" на ринку?	Чи буде компанія шукати нових споживачів, або забирати існуючих у конкурентів?	Чи буде компанія копіювати основні характеристики товару конкурента, і які?	Стратегія конкурентної поведінки
Даний проект є «першопрохідцем на ринку»	Компанія буде шукати нових споживачів, з розширенням продукції компанія буде на вигідних умовах виходити на міжнародні ринки та забирати споживачів у конкурентів	Компанія буде копіювати хімічний та фазовий склад найбільш успішних продуктів конкурентів	Стратегія спеціалізації

4.6 Розроблення маркетингової програми стартап – проекту

Першим кроком є формування маркетингової концепції товару, який отримає споживач. Для цього у таблиці 4.14 потрібно підсумувати результати попереднього аналізу конкурентоспроможності товару [59].

Таблиця 4.14 – Визначення ключових переваг концепції потенційного товару

Потреба	Вигода, яку пропонує товар	Ключові переваги перед конкурентами (існуючі або такі, що потрібно створити)
Генерація електрики від тепла електроприладів.	Компактність, універсальність.	Швидкість напilenня, відносна дешевизна продукту.

Задля розроблення маркетингової стратегії варто зробити опис трьох рівнів моделі послуги. Послуга за задумом передбачає зміцнення металевих частин техніки, деталей, що дозволить збільшити його зносостійкість, та стійкість до впливу навколишнього середовища.

Характеристики: товщина наноплівкового шару 30 мкм, потреба напilenня на кремнієву підкладку, відносно невелика електрогенерація.

До переваг серед конкурентів, можна віднести попередньо дешевизну процесу, адже технологія не є надто складною, тому у порівнянні з міжнародними конкурентами ціна на продукцію може зменшитися у 1,5 рази.

4.7 Формування системи збуту

Аналіз системи збуту передбачає визначення ефективності кожного елемента цієї системи, оцінювання діяльності апарату працівників збуту. Аналіз витрат обігу передбачає зіставлення фактичних збутових витрат за кожним каналом збуту і видом витрат із запланованими показниками для того, щоб виявити необґрунтовані витрати, ліквідувати затрати, що виникають у процесі руху товарів і підвищити рентабельність наявної системи збуту. Організація збуту в процесі аналізу відіграє дуже важливу

роль, оскільки забезпечує зворотний зв'язок виробництва з ринком, є джерелом інформації про попит та потреби споживачів. Якщо на основі розрахунків з'ясовують, що витрати на реалізацію нового товару дуже високі й не дають змоги забезпечити необхідний рівень рентабельності, то керівництво виробничого відділення може прийняти ухвалу про недоцільність подальшої розробки та впровадження у виробництво певного товару. Фахівці-аналітики можуть не лише визначити майбутню прибутковість виробу, а й внести свої пропозиції щодо його вдосконалення і нових можливостей використання відповідних виробів у інших сферах [60].

При виборі програми збуту варто звернути увагу на те, що цільова аудиторія включає переважно осіб із середнім рівнем доходів. Таким чином, реклама та збут можуть збільшити витрати, які прямо чи опосередковано впливають на вартість послуги, не більше, ніж на 10 %. Зважаючи на вищевказане, каналами збуту можуть бути реклама в Інтернеті (соціальні мережі, дошки безкоштовних оголошень тощо), рекламні листівки, банери та інші відносно недорогі види реклами [61].

До завдань реклами відноситься, в першу чергу, інформування про відкриття підприємства, що запровадило унікальну послугу для зміцнення різних деталей та матеріалів. Також важливо шляхом реклами передати всі найкраще сторони та можливості, які покажуть весь спектр послуг, якими споживач зможе скористуватись, звернувшись до підприємства.

Висновки до розділу 4

1. Незважаючи на всі за і проти, розробка даного проекту є досить перспективною, оскільки сучасний ринок потребує використання або батарей з більшою ємністю, або електрогенеруючі елементи. Дане наплення дозволить продовжити термін мобільного використання приладів. Також вихід більш дешевого та якісного наплення відразу приверне увагу користувачів.

2. При аналізі ринку виявлено, що бар'єром для успішного розвитку стартап проекту може стати продукція-замінники від конкурентів, а також бренд, який вони створили. В загальному, стартап - проект має переваги над конкурентами, тому має місце до подальшої імплементації.

5 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА БЕЗПЕКА В НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЯХ

Метою розділу охорони праці є аналіз шкідливих та небезпечних факторів, за яких виникає небезпека ураження організму, умов, що можуть привести до травмування в процесі дослідження функціональних покриттів на поверхні технічного заліза, які були нанесені багатостадійним електроіскровим легуванням Cu-, Al- анодами, а також розробка заходів спрямованих на усунення цих факторів та безпеку в надзвичайних ситуаціях.

5.1 Аналіз параметрів приміщення

Робота виконувалася на кафедрі фізики металів (КПІ ім. Ігоря Сікорського) в лабораторії рентгеноструктурного аналізу (КПІ – Rigaku) № 103. Схематичне зображення лабораторії, а також розташування всіх елементів представлено на рис. 5.1. Було проведено вимірювання приміщення лабораторії, які наведені таблиці 5.1. Найбільше роботи проводилося в лабораторії № 103 (А), тому для розрахунків була обрана кімната.

Таблиця 5.1 – Параметри науково–дослідної лабораторії

Характеристика	Виміряні дані
Довжина, м	7
Ширина, м	6
Висота, м	3,8
Площа, м ²	42
Об'єм м ³	159,6
Площа на одну особу, м ²	6
Об'єм на одну особу м ³	42

Проведемо розрахунки площі та об'єму:

Площа лабораторії складає: $S=a \cdot b=5 \cdot 6=30 \text{ м}^2$.

Об'єм лабораторії складає: $V=a \cdot b \cdot c=5 \cdot 6 \cdot 3,8=114 \text{ м}^3$.

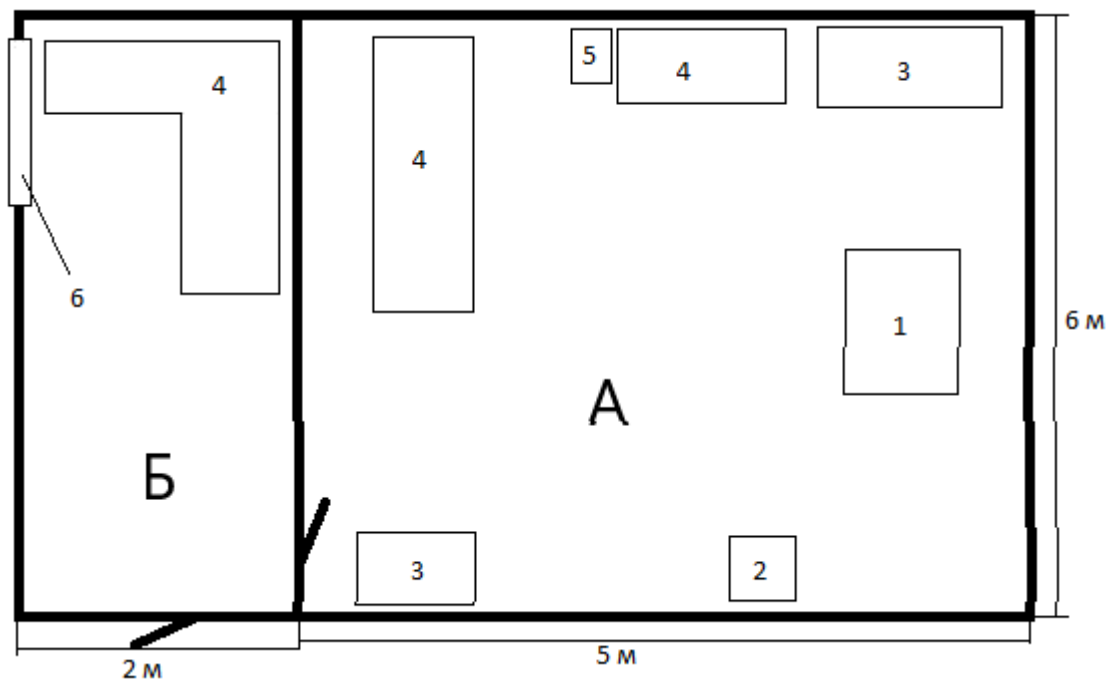
Згідно зі ДБН В.2.2 -15-2015 [62] норма площі на одну особу становить $4,5 \text{ м}^2$, а норма об'єму приміщення на одну особу – 15 м^3 .

Розраховуємо площу та об'єм на одну особу для даної лабораторії, зважаючи, що кількість працюючих лаборантів становить дві особи:

$$S_p=30/2=15 \text{ м}^2;$$

$$V_p=114/2=57 \text{ м}^3$$

Тобто, лабораторія 103 (А), згідно з СНиП 2.09.02-85 [63], відповідає нормам.



1 – дифрактометр Rigaku IV Ultima, 2 – холодильна установка, 3 – шафа,
4 – робочі столи, 5 – тумба, 6 - вікно

Рисунок 5.1 – Схема лабораторії рентгеноструктурного аналізу №103

5.2 Аналіз мікроклімату приміщення

Згідно ДСН 3.3.6.042-99 категорія важкості робіт – І б. Ця категорія містить легкі фізичні роботи до 150 Ккал/год. Результати дослідження та нормовані величини параметрів мікроклімату в робочій зоні лабораторії № 103 показані в таблиці 5.2.

Таблиця 5.2 – Мікроклімат лабораторії та ДСН 3.3.6.042-99

Категорія робіт	Параметр мікроклімату	Період року	Нормовані значення		Дані вимірювань	Висновок
			Оптимальне	Допустиме		
Легка І б	Температура, °С	Теплий	22-24	19-30	24	Оптимально
		Холодний	21-23	17-25	23	Оптимально
	Відносна вологість повітря, %	Теплий	40-60	60	53	Оптимально
		Холодний	40-60	<75	63	Допустимо
	Швидкість руху повітря, м/с	Теплий	0,2	0,1-0,3	0,25	Допустимо
		Холодний	0,1	≤0,2	0,2	Допустимо

Беручи до уваги вище написане можна зробити висновок, що мікроклімат в лабораторії не є оптимальним, але виміряні дані відповідають вимогам санітарних норм, швидкість руху повітря та відносна вологість в

теплій період року задовольняють вимоги ДСН 3.3.6.042-99 та є оптимальними.

5.3 Аналіз освітленості приміщення

Освітлення буває трьох видів: суміщене, штучне і природне. Природне подилене на верхнє, бічне та комбіноване. Штучне – на місцеве і загальне.

Недостатня або надмірна освітленість та нерівномірність освітлення в полі зору втомлює очі, призводить до зниження продуктивності праці, також при цьому зростає потенційна небезпека помилкових дій і нещасних випадків. Надмірна яскравість джерел світла може спричинити головний біль, різь в очах, розлад гостроти зору; світлові відблиски – тимчасове засліплення.

У лабораторії здійснюється природне бокове освітлення (вікно з північного боку) та штучне. Відстань від вікна до місця основної роботи складає 4 м.

Освітлення, що забезпечує нормальні зорові роботи, є важливим чинником в організації і проведенні НДР, тому що при поганому освітленні підвищується втомленість, а це негативно впливає на здоров'я людини.

Освітлення лабораторії природне та штучне. Для місцевого освітлення використовуються лампи розжарювання, для загального – люмінесцентні ЛБ-40 (6 одиниці у лабораторії) [64].

5.4 Аналіз наявності шуму та вібрації в приміщенні

Виробничий шум – це сукупність різних за гучністю і тоном звуків, які виникають у повітряному середовищі. Розрізняють шуми:

- механічний (під час роботи конвеєра, виконання завантажувально-розвантажувальних робіт);

- електромагнітний (під час роботи електромагнітних пристроїв змінного струму);
- аеродинамічний (у разі витоку газів, руху повітря у вентиляційних камерах);
- гідродинамічний (під час руху води і різноманітних рідин);
- повітряний (розповсюджується в повітряному середовищі);
- структурний (внаслідок коливання конструкцій стін, перекриттів, перегородок будівлі).

Науково-дослідницька робота виконувалась на установці «Rigaku IV Ultima», що видає певний шум під час роботи.

У даному випадку наявний імпульсний шум. Так як робота на установках, які викликають шум, проводилась рідко, а рівень шуму невисокий, для захисту від шуму не використовувались засоби індивідуального захисту.

Граничні величини шуму на робочих місцях регламентуються ДСН 3.3.6.037-99 [65]. У ньому закладено принцип встановлення певних параметрів шуму, виходячи з класифікації приміщень за їх використанням для трудової діяльності різних видів.

Загальну технологічну вібрацію за місцем дії поділяють на такі типи:

- на постійних робочих місцях виробничих приміщень підприємств;
- на робочих місцях складів, їдалень, побутових, чергових та інших виробничих приміщень, де немає джерел вібрації;
- на робочих місцях заводоуправлінь, конструкторських бюро, лабораторій, обчислювальних центрів, медпунктів, конторських приміщень, робочих кімнат та інших приміщень для працівників розумової праці.

За джерелом виникнення локальну вібрацію поділяють на таку, що передається від:

- ручних машин або ручного механізованого інструменту, органів керування машинами та устаткуванням;
- ручних інструментів без двигунів (наприклад, рихтувальні молотки) та деталей, які обробляються.

Під час дії вібрації на організм людини спостерігаються зміни в діяльності серцевої та нервової систем, спазм судин, зміни у суглобах, що призводить до обмеження їх рухомості. Якщо спостерігається нетривала дія вібрації, то працівник передчасно втомлюється, при цьому продуктивність його праці знижується. Тривала дія вібрації може спричинити професійне захворювання - вібраційну хворобу. Під час розвитку цієї хвороби з'являється оніміння, відчуття повзання мурашок, біль у суглобах тощо. Слід зазначити, що ефективне лікування вібраційної хвороби можливе лише на ранній стадії розвитку. Особливо небезпечна вібрація робочих місць з частотою, яка є резонансною з частотою коливання окремих органів чи частин тіла людини, що може призвести до їх механічного ушкодження. Для більшості внутрішніх органів людини частота власних коливань становить (6 – 12) Гц. Ступінь та характер впливу вібрації на організм людини залежить від виду та параметрів, а також від напрямку її дії.

Вібрації при роботі з установками для рентгеноструктурного аналізу, виявлення електроопору та растрової мікроскопії не спостерігалися.

Заходи та засоби захисту від вібрації за організаційною ознакою поділяються на колективні та індивідуальні. Колективні заходи та засоби віброзахисту можна розподілити за такими напрямками:

- зниження вібрації в джерелі її виникнення;
- зменшення параметрів вібрації на шляху її поширення від джерела;
- організаційно-технічні заходи;
- лікувально-профілактичні заходи.

5.5 Розрахунок вентиляції

Конструкція місцевих відсмоктувачів вибирається в залежності від виду технологічного процесу, обладнання та оснащення. Вона повинна забезпечувати необхідну чистоту повітря на робочому місці при мінімальних витратах повітря, яке видаляється, запобігати розповсюдженню шкідливих речовин по об'єму приміщення, не заважати виконанню технологічних операцій. Прив'язка відсмоктувачів до обладнання повинна здійснюватись з урахуванням максимально можливого приближення його до джерела шкідливих виділень. Типові схеми та конструкції відсмоктувачів, а також методи їх розрахунку узагальнено в методичних вказівках до проектування [66]. Розрахунок об'єму повітря, яке необхідно видалити місцевою вентиляцією L_M , визначають, виходячи з заданої швидкості всмоктування біля джерела виділення шкідливих речовин, характеристики спектру швидкостей всмоктування для певної конструкції всмоктувального отвору та наявності поверхонь, що огорожують зону всмоктування.

У цьому випадку:

$$L_M = 3600 \cdot F_0 \cdot V_0, \quad (5.1)$$

де F_0 – площа відкритого перерізу витяжного отвору відсмоктувача, м^2 ;
 V_0 – швидкість всмоктування повітря у цьому прорізі, м/с .

Площу F_0 визначають конструктивними особливостями технологічного обладнання та вибраного витяжного пристрою.

При застосуванні електродугових та плазмових технологій значення V_0 знаходять, виходячи з умов забезпечення заданої швидкості повітря V_x ($0,5 \text{ м/с}$) у зоні електричної дуги на відстані X ($0,45 \text{ м}$) від центра всмоктуючого отвору:

$$V_0 = 16 \cdot V_x \cdot \left(\frac{X}{d}\right)^2, \quad (5.2)$$

де d – діаметр вентиляційного отвору, м .

Для роботи з дифрактометром «Rigaku IV Ultima» спеціалізованої вентиляції не потрібно.

5.6 Виробниче випромінювання

Дані про виробничі випромінювання нормуються документом: Санітарні правила і норми «Гігієнічні вимоги до відео-дисплейних терміналів, ПЕОМ і організації роботи» ДСанПіН 3.3.2-007-98 [67].

При роботі з ЕОМ, яка входить в устаткування, виникає небезпека впливу на організм робітника: невикористаного рентгенівського випромінювання, ультрафіолетового випромінювання, електростатичного поля.

Для попередження соматичних та генетичних наслідків для побутової радіоелектронної апаратури встановлені норми потужності експозиційної дози рентгенівського випромінювання, яке не повинно перевищувати $2,78 \times 10^{-12}$ мкР/с (100 мкР/год) в будь-якій точці на відстані 5 см від 75 зовнішньої поверхні, яка обернена до оператора. Потужність експозиційної дози НРВ в будь-якій точці простору на відстані 0,05 м від корпусу установки не повинна перевищувати 0,07 мкР/с при робочому тижні 41 година. Враховуючи що робота більшою частиною проводиться за ЕОМ, запропоновано щоб час роботи за монітором не перевищував 4 години за зміну, з технологічними перервами.

5.7 Електробезпека

Відповідно діючим правилам побудови електроустановок ППЕ-97 приміщення лабораторій з точки зору безпеки враження людини електричним струмом відноситься до приміщень без підвищеної безпеки електротравм [60]. Це сухі приміщення з температурою повітря 18 °С – 25 °С та струмо - непровідною підлогою. Електроустановки, що

використовуються при виконанні даної НДР, живляться напругою 220 В змінного струму частотою 50 Гц. Причинами враження електричним струмом під час виконання трудового процесу з електрообладнанням є:

- випадковий дотик до струмоведучих частин, які перебувають під напругою, через відсутність засобів недоступності або безвідповідальне відношення до безпеки персоналу;
- дотик до не струмо-ведучих частин електроприладів, які випадково потрапили під напругу через ушкодження ізоляції чи іншого ушкодження;
- потрапляння під напругу під час проведення ремонтних робіт на відключених електроприладах через помилкове їх включення.

Вплив електричного струму на організм може мати дуже небезпечні для здоров'я людини наслідки і навіть привести до смерті. Імовірність смертельного результату при поразці електричним струмом вище, ніж при інших причинах травматизму.

Величина струму, що протікає через яку-небудь ділянку тіла. При розробці захисних заходів, вважають небезпечним струм у 25 мА, при якому важко самотійно відірватись від провідника, а струм величиною 100 мА може призвести до смертельного результату [69].

До напруги 42 В найбільш небезпечний перемінний струм, а більше 42 В вплив однаковий як постійного так і перемінного струму.

Найбільш небезпечна частота в 50 Гц...60 Гц.

Основними заходами захисту від ураження електричним струмом є:

- забезпечення недоступності струмопровідних частин для випадкового дотику;
- застосування електроенергії з безпечними величинами напруги;
- усунення небезпеки ураження людей струмом у разі появи напруги на частинах конструкцій електроустаткування;

- застосування індивідуальних захисних засобів від ураження електричним струмом.

У лабораторії, де проводилися дослідження, є наступні електроприлади: Дифрактометр «Rigaku IV Ultima», холодильне обладнання дифрактометра.

У лабораторії вірно виконане захисне заземлення корпусів, електроустаткування і приладів. Розташування робочих місць таке, що виключається можливість дотику до корпусів, електроустаткування і приладів [70].

5.8 Забезпечення безпеки та запобігання надзвичайній ситуації

Події, при яких порушуються нормальні умови життя і діяльність людей та які можуть призвести, або призводять до загибелі людей та значних матеріальних збитків називаються надзвичайними ситуаціями. Вагомість надзвичайної ситуації визначається передусім кількістю жертв та ступенем впливу на оточуюче середовище.

Національний класифікатор ДК 019:2010 "Класифікатор надзвичайних ситуацій" (КНС) – один зі складників комплексу національних класифікаторів. У класифікаторі зазначено впорядковані назви сучасних надзвичайних ситуацій (НС), які можуть виникнути в Україні, та їхні коди.

Надзвичайні ситуації класифікують за характером походження, ступенем поширення, розміром людських втрат і матеріальних збитків.

Залежно від характеру походження подій, що можуть зумовити виникнення надзвичайних ситуацій на території України, визначають такі види надзвичайних ситуацій:

- надзвичайна ситуація техногенного характеру;
- надзвичайна ситуація природного;
- надзвичайна ситуація соціального;
- надзвичайна ситуація воєнного характеру.

Залежно від обсягів заподіяних надзвичайною ситуацією наслідків, кількості постраждалих і загиблих, обсягів технічних і матеріальних ресурсів, необхідних для ліквідації її наслідків, визначають такі рівні надзвичайних ситуацій:

- державний;
- регіональний;
- місцевий;
- об'єктовий.

Блок ідентифікації має ієрархічну систему класифікації з трьома рівнями класифікації: клас, підклас, група та цифровим кодом завдовжки 5 розрядів. У ДКНС прийнято метод послідовного кодування.

Загальна структура кодового позначення ДКНС відповідає рис. 5.2

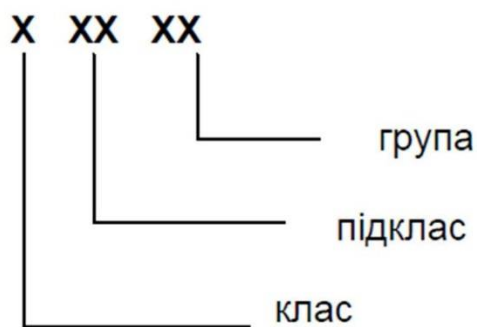


Рисунок 5.2 – Загальна структура кодового позначення ДКНС

Надзвичайна ситуація яка відбулася унаслідок пожеж чи вибухів має код 10200.

Запобігання виникненню надзвичайної ситуації – це підготовка та реалізація комплексу правових, соціально-економічних, політичних, організаційно-технічних, санітарно-гігієнічних та інших заходів, спрямованих на регулювання безпеки, проведення оцінки рівнів ризику, завчасне реагування на загрозу виникнення НС на основі даних моніторингу (спостережень), експертизи, досліджень та прогнозів щодо можливого перебігу подій із метою недопущення їх переростання у НС або

пом'якшення її можливих наслідків. Зазначені функції запобігання щодо НС техногенного та природного характеру в нашій країні виконує єдина державна система запобігання і реагування на надзвичайні ситуації техногенного і природного характеру включає в себе центральні та місцеві органи виконавчої влади, виконавчі органи рад, державні підприємства, установи та організації з відповідними силами і засобами, які здійснюють нагляд за забезпеченням техногенної та природної безпеки, організовують проведення роботи із запобігання НС техногенного та природного походження і реагування у разі їх виникнення з метою захисту населення і довкілля, зменшення матеріальних втрат.

Проаналізуємо імовірність виникнення пожежі в приміщенні, де проводиться науково-дослідницька робота.

У лабораторії ймовірно виникнення пожежі, не велика, але є. Так як досліди проводять з електроприладами, можливе коротке замикання.

Пожежа відноситься до 1 класу надзвичайних ситуацій – ситуацій техногенного характеру.

Лабораторія за пожежною безпекою належить до категорії Г.

У випадку пожежі у лабораторії може горіти:

- електроустановки та їхня проводка;
- паркет;
- шафи та паперові документи, що знаходяться в них.

Виникнення пожеж у лабораторії можливо за наступними причинами:

- порушення технологічного режиму;
- несправність електроустаткування;
- ремонт устаткування на ходу;
- неправильне користування устаткуванням.

Пожежна безпека

Для запобігання пожеж необхідно виключити перераховані недоліки і строго дотримуватись правил протипожежної безпеки, усунути умови виникнення та мінімізувати її наслідки. У випадку пожежі на електроустановці, що знаходиться під напругою виникле полум'я, що не можна гасити водою, а використовується вуглекислотний чи вуглекисотно-брометиловий вогнегасник.

На випадок пожежі в лабораторії є водопровід, вогнегасник порошковий ВП-5 (ГОСТ 15150), а на сходових клітках і в коридорах шухляди з піском, вогнегасники ОХП-10, ОП-1Б, пожежні крани. Приміщення обладнане пожежною сигналізацією автоматичної дії комбінованого типу (оповісник КИ-1). Також в корпусі, на кожному поверсі є план евакуації.

Основними заходами по пожежній безпеці є:

- регулярна перевірка працездатності засобів гасіння пожежі і систем пожежної сигналізації;
- перевірка виправності електричної проводки;
- щорічне випробування опору ізоляції підвищеною напругою близько 500В; обережне відношення з легкоплавкими речовинами.

Пожежна безпека об'єкта – стан об'єкта, за яким з регламентованою імовірністю виключається виникнення і розвитку пожежі та впливу на людей її небезпечних факторів, а також забезпечується захист матеріальних цінностей [71].

Основними напрямками забезпечення пожежної безпеки є усунення умов виникнення пожежі та мінімізація її наслідків.

Залежно від агрегатного стану й особливостей горіння різних горючих речовин і матеріалів, пожежі за ГОСТ 27331-87 поділяються на відповідні класи та підкласи. Відповідно до ОНТП 24-86 [72] лабораторія за пожежною

безпекою належить до категорії В, тому що в ній знаходяться тверді та важко горючі матеріали та вона одночасно не належить до категорій А та Б.

У випадку пожежі у лабораторії може горіти:

- електроустановки та їхня проводка;
- паркет;
- шафи та паперові документи, що знаходяться в них.

Виникнення пожеж у лабораторії можливо за наступними причинами:

- порушення технологічного режиму;
- несправність електроустаткування;
- ремонт устаткування на ходу;
- неправильне користування устаткуванням.

Для запобігання пожеж необхідно виключити перераховані недоліки і строго дотримуватись правил протипожежної безпеки [73].

На випадок пожежі в лабораторії є водопровід, вогнегасник порошковий ВП-1 (ГОСТ 12037), а на сходових клітках і в коридорах шухляди з піском, вогнегасники ОХП-10, ОП-1Б, пожежні крани. Приміщення обладнане пожежною сигналізацією автоматичної дії комбінованого типу (оповісник КИ-1).

Основними заходами по пожежній безпеці є регулярна перевірка працездатності засобів гасіння пожежі і систем пожежної сигналізації; перевірка виправності електричної проводки; щорічне випробування опору ізоляції підвищеною напругою близько 500 В.

План евакуації в разі виникнення пожежі наведено на рис. 5.3.

– викликати до місця пожежі посадових осіб (начальника цеху, дільниці).

У випадку одержання травми необхідно довести до відома про це майстра, начальника дільниці та звернутися в медпункт [74].

Висновки до розділу 5

1. Проведено аналіз шкідливих та небезпечних факторів, при яких виникає небезпека ураження організму та умов, що можуть призвести до травмування в процесі проведення рентгеноскопічного фазового аналізу.

2. Мікроклімат, організація робочого місця, освітлення в лабораторії відповідають вимогам санітарних норм.

ВИСНОВКИ

Виходячи з результатів проведеного дослідження, можна зробити наступні загальні висновки:

1. Встановлено, що в нанорозмірних плівках $\text{CoSb}_{4,2}$ (30 нм) після осадження на підкладинку $\text{SiO}_2(100 \text{ нм})/\text{Si}(001)$ за температури 200°C відбувається формування двофазної структури: скутерудит CoSb_3 та кристалічна фаза Sb.

2. Показано, що після відпалів у вакуумі в інтервалі температури $(300 - 500)^\circ\text{C}$ зміна в плівках Co-Sb не відбувається. При підвищенні температури відпалу у вакуумі відбувається сублімація надлишкової кристалічної сурми, що відображається в зміні фазового складу за наступною схемою: $\text{CoSb}_3 + \text{Sb} \xrightarrow{>500^\circ\text{C}(\text{Sb}\uparrow)} \text{CoSb}_3$.

3. Встановлено, що різке збільшення питомого електроопору в плівках Co-Sb після відпалу вище 500°C пов'язана зі зміною фазового складу – після сублімації кристалічної Sb, яка має металічний тип провідності, в плівці залишається більш високоомна фаза CoSb_3 .

4. Розробка даного стартап проекту є досить перспективною, оскільки сучасний ринок потребує використання більш довговічних та надійних елементів та напильних.

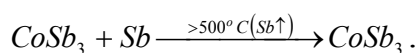
5. Було проведено аналіз шкідливих та небезпечних факторів, при яких виникає небезпека ураження організму та умов, що можуть призвести до травмування в процесі проведення обробок. Мікроклімат, організація робочого місця, освітлення в лабораторії відповідають вимогам санітарних норм.

CONCLUSION

Based on the results of the researches, we can draw the following general conclusions:

1. It is established that in nanosized films $\text{CoSb}_{4,2}$ (30 nm) after deposition on the substrate SiO_2 (100 nm)/Si (001) at a temperature of 200 °C is the formation of a two-phase structure: scoterudite CoSb_3 and crystalline phase Sb.

2. It is shown that after annealing in vacuum in the temperature range (300 - 500) °C change in Co-Sb films does not occur. With increasing annealing temperature in vacuum is the sublimation of excess crystalline antimony, which is reflected in the change in phase composition according to the following scheme:



3. It is established that a sharp increase in the resistivity in Co-Sb films after annealing above 500°C is associated with a change in phase composition - after sublimation of crystalline Sb, which has a metallic conductivity type, a higher impedance CoSb_3 phase remains in the film.

4. The development of this startup project is quite promising, as the modern market requires the use of more durable and reliable elements and coatings.

5. An analysis of harmful and dangerous factors under which there is a risk of damage to the body and conditions that can lead to injury during treatment. Microclimate, workplace organization, lighting in the laboratory meet the requirements of sanitary norms.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Иоффе А.Ф. Энергетические основы термоэлектрических батарей из полупроводников / А.Ф. Иоффе // М.-Л.: АН СССР. – 1950. – 238 с.
2. Анатичук Л.І. Проникний термоелемент у режимі генерації електричної енергії / Л.І. Анатичук, Р.Г. Черкез — Термоелектрика. – 2003. - №2. – С.35-46
3. Физическая энциклопедия.- М.: Большая Российская энциклопедия, 1998.- Т.2.- С.76-77.- Т.5.- С.98-99.
4. Сивухин С.Д. Общий курс физики / С.Д. Сивухин - М.: Наука, 1997.- Т.3. Электричество.- С.481-487
5. Van Herwaarden A.W. Thermal sensors based on the Seebeck effect / A.W. Van Herwaarden, P.M. Sarro / Sensors and Actuators, 10,p. 321 (1986)
6. Термоэлементы и термоэлектрические устройства. / Л.И. Анатичук и др. — Киев, 1979 Термоэлектрические охладители. М., 1983
7. Боднарук В.І. Напівпровідникові термоелектричні перетворювачі змінного струму та прилади на їх основі / В.І. Боднарук / Термоелектрика. – 2005. - №1. – С.77-84.
8. Михайловский В.Я. Физические модели термогенераторов на органическом топливе. Основные пути повышения их эффективности и расширения практического применения / В.Я. Михайловский / Термоэлектричество. – 2005. - №2. – С.7-45.
9. Анатичук Л.І. Температурные зависимости параметров зонально-неоднородного термоэлемента в режиме генерации электрической энергии / Л.І. Анатичук, Р.В. Кузь, О.Я. Лусте / Термоэлектричество. – 2005. - №2. – С.71-79.
10. Thermoelectric Device for Thermal and Electric Power Generation / L.I.Anatychuk, V.Ya. Mikhailovsky, I.A. Konstantinovich, Adelina Ighiceanu/ Romanian Journal of Optoelectronics. – 2005. V. 13, No 1. P. 31-39.

11. Sommerlatte J. Weinheim Physik Thermoelektrische Multitalente / J. Sommerlatte, K. Nielsch, H. Bottner // Journal 6. – 2007. – Nr. 5. – P. 35-41.
12. Коржуєв М.А. Про послідовність відкриття основних термоелектричних явищ / М.А. Коржуєв, І.В. Катін // Термоелектрика. – 3. – 2011. – С. 83-100.
13. Vedernikov M.V. A.F. Ioffe and origin of modern semiconductor thermoelectric energy conversion / M.V. Vedernikov, E.K. Iordanishvili // 17-th Int. Conf. on Thermoelectrics. – Vol. 1. – 1998. – P. 37-42.
14. New directions for low-dimensional thermoelectric materials / M.S. Dresselhaus, G. Chen, M.Y. Tang, R. Yang, H. Lee, D. Wang, Z. Ren, J.-P. Fleurial, P. Gogna // Adv. Mater. – 19. – 8. – 2007. – P. 1043-1053.
15. Tritt T.M. Recent Trends in Thermoelectric Materials Research III / T.M. Tritt / Gulf Professional Publishing. – Vol. 71. – 2001. – 267 p.
16. Hicks L.D. Thermoelectric figure of merit of a onedimensional conductor / L.D. Hicks, M.S. Dresselhaus // Phys. Rev. B. – 47. – 24. – 1993. – P. 16631-16634.
17. Preparation and thermoelectric properties of CoSb₃ thin films on GaAs(100) substrate / H. Anno, T. Sakakibara, Y. Notohara, H. Tashiro, T. Koyanagi, H. Kaneko, K. Matsubara // IEEE, Proceedings from the 16th International Conference on Thermoelectrics (ICT). – 1997. – P. 338-342.
18. Demonstration of electron filtering to increase the Seebeck coefficient in In_{0.53}Ga_{0.47}As/In_{0.53}Ga_{0.28}Al_{0.19}As superlattices / J.M.O. Zide, D. Vashaev, Z.X. Bian, G. Zeng, J.E. Bowers, A. Shakouri, A.C. Gossard // Phys. Rev. B. – 74. – 20. – 2006. – P. 205335-1 - 205335-5.
19. Design and synthesis of [(Bi₂Te₃)_x(TiTe₂)_y] superlattices / F.R. Harris, S. Standridge, C. Feik, D.C. Johnson // Angew. Chem. Int. Ed. – 43. – 2003. – P. 5296–5299.

20. Hicks L.D. Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit / L.D. Hicks, M.S. Dresselhaus // *Phys. Rev. B.* – 47. – 1993. – P. 12727-12734.
21. Improved thermoelectric figure of merit in n-type CoSb_3 based nanocomposites / J.L. Mi, X.B. Zhao, T.J. Zhu, J.P. Tu // *Applied physics letters.* – 91. – 2007. – P. 172116-172122.
22. Thermoelectric properties of $\text{La}_{0.9}\text{CoFe}_3\text{Sb}_{12}$ – CoSb_3 skutterudite nanocomposites / P.N. Alboni, X. Ji, J. He, N. Gothard, Terry M. Tritt // *Journal of applied physics.* – 103. – 2008. – P. 113714-113719.
23. Термoeлектрические свойства углеродных нанотрубных материалов / И.В. Золотухин, И.М. Голев, Ю.Е. Калинин, А.С. Иванов // *Альтернативная энергетика и экология.* – 2004. – № 5. – С. 23-27.
24. Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit / R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, B. O'Quinn // *Nature.* – 2001. – Vol. 413. – No. 6856. – P. 597-602.
25. Mingo N. Thermoelectric figure of merit of II-VI semiconductor nanowires / N. Mingo // *Appl. Phys. Lett.* – 2004. – Vol. 85. – No. 24. – P. 5986-5988.
26. Chen G. Heat Transfer in Nanostructures for Solid-State Energy Conversion / G. Chen, A. Shakouri // *J. Heat Transfer.* – 124 (2) . – 2001. – P. 242-252.
27. Nolas G.S. Effect of partial void filling on the lattice thermal conductivity of skutterudites / G.S. Nolas, J.L. Cohn, G.A. Slack // *Phys. Rev. B.* – 58. – 164. – 1998. – P. 113-122.
30. Thermal conductivity of Si/SiGe superlattice nanowires / D. Li, Y. Wu, R. Fan, P. Yang, A. Majumdar // *Appl. Phys. Lett.* – 83. – 2003. – P. 3186-3188.
28. Glavin B.A. Low-temperature heat transfer in nanowires / B.A. Glavin *Phys. Rev. Lett.* – 86. – 2001. – P. 4318-4321.

29. Thermal conductivity of Si/SiGe and SiGe/SiGe superlattices / S.T. Huxtable, A.R. Abramson, Ch.-L. Tien, A. Majumdar, C. LaBounty, X. Fan, G. Zeng, J.E. Bowers, A. Shakouri, E.T. Croke // *Applied Physics Letters*. – Vol. 80. – 2002. – P. 1737-17465.
30. Simkin M.V. Minimum Thermal Conductivity of Superlattices / M.V. Simkin, G.D. Mahan // *Phys. Rev. Lett.* – 84. – 2000. – P. 927-930.
31. Mingo N. Calculation of Si nanowire thermal conductivity using complete phonon dispersion relations / N. Mingo // *Phys. Rev. – B* 68. – 2003. – P. 113308-113310.
32. Dames C. Theoretical phonon thermal conductivity Si-Ge superlattice nanowires / C. Dames, G. Chen // *J. Appl. Phys.* – 95. – 2004. – P. 682-693.
33. Khitun A. On the modeling of lattice thermal conductivity in semiconductor quantum dot superlattices / A. Khitun, J. Liu, K. L. Wang // *Appl. Phys. Lett.* – 84. – 2004. – P. 1762-1764.
34. Zheng X.J. Impact of grain sizes on phonon thermal conductivity of bulk thermoelectric materials / X.J. Zheng, L. Zhu, Y.-H. Zhou // *Applied Physics Letters*. – 87. – 2005. – P. 242101-242108.
35. High-thermoelectric performance of nanostructured bismuth antimony telluride alloys / B. Poudel, Q. Hao, Y. Ma, Y.C. Lan, A. Minnich, B. Yu, X. Yan, D. Z. Wang, A. Muto, D. Vashaee, X.Y. Chen, J.M. Liu, M.S. Dresselhaus, G. Chen, Z.F. Ren // *Science*. – 320. – 2008. – P. 634-638.
36. Нові термоелектричні нанокompозитні матеріали / Д.М. Фреїк, М.О. Галушак, О.С. Криницький, О.М. Матківський // *Фізика і хімія твердого тіла*. – т. 14. – № 2. – 2013. – С. 300-316.
37. Structural properties of thermoelectric skutterudite $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Sb}_3$ gradient films fabricated by modulated elemental reactant method / M.V. Daniel, D.C. Johnson, G.L. Katona, D.L. Beke, M. Albrecht // *Journal of Alloys and Compounds*. – 636. – 2015. – P. 405-410.

38. Influence of the substrate thermal expansion coefficient on the morphology and elastic stress of CoSb_3 thin films / M. Daniel, M. Friedemann, N. Jöhrmann, A. Liebig, J. Donges, M. Hietschold, G. Beddies, M. Albrecht // *Phys. Status Solidi A* 210. – № 1. – 2013. – P. 140-146.

39. Structural properties of thermoelectric CoSb_3 skutterudite thin films prepared by molecular beam deposition / M.V. Daniel, C. Brombacher, G. Beddies, N. Jöhrmann, M. Hietschold, D.C. Johnson, Z. Aabdin, N. Peranio, O. Eibl, M. Albrecht // *Journal of Alloys and Compounds*. – 624. – 2015. – P. 216-225.

40. Daniel M.V. Herstellung und Charakterisierung thermoelektrischer CoSb_3 -Schichten: Diplomarbeit / M. V. Daniel // Technische Universität, Chemnitz. – 2009. – 98 p.

41. Миркин: Л. И. Рентгеноструктурный анализ. Справочное руководство. Получение и измерение рентгенограмм: монография / Л. И. Миркин // М.: Наука. – 1976. – 328 с.

42. Горелик С.С. Рентгенографический и электронно-оптический анализ / С.С. Горелик, Ю.А. Скаков, Л.Н. Расторгуев // Ученое пособие для вузов. – 3-е изд., доп. и перераб. – Москва, МИСИС. – 1994. – 328 с.

43. Батавин В.В. Контроль параметров полупроводниковых материалов и эпитаксиальных слоев / В.В. Батавин // *Электроника*. – 1998. – 9. – С. 6-14.

44. Influence of Deposition Conditions and Thermal Treatment on Phase Formation in Nanoscaled CoSb_x (30 nm) ($2 \leq x \leq 4.5$) Films / Iu.M. Makogon, E.P. Pavlova, S.I. Sidorenko, R.A. Shkarban, O.V. Figurna, A. Csik, D.L. Beke, G. Beddies, M. Daniel, M. Albrecht // XIV-International Conference «Physics and technology of thin films and nanosystems». – 20-25 May 2013. – Ivano-Frankivsk, Ukraine. – С. 180.

45. Phase composition of CoSb_x ($x=1,82-4.16$) nanoscaled films on SiO_2 (100 nm)/ Si (001) substrates after deposition and annealing in vacuum /

R.A. Shkarban, E.P. Pavlova, S.I. Sidorenko, T.I. Verbitska, A. Csik, D.L. Beke, G. Beddies, M. Daniel, M. Albrecht, Iu.N. Makogon // International Workshop “Diffusion, Solid State Reactions and Phase Transformations on Nanoscale”. – 26-29 September 2012. – Eger, Hungary. – С. 104-106.

46. Makogon Iu.M. Influence of Deposition Conditions and Thermal Treatment on Phase Formation in Nanoscaled CoSb_x (30 nm) ($2 \leq x \leq 4.5$) Films / Iu.M. Makogon, E.P. Pavlova, S.I. Sidorenko, R.A. Shkarban, O.V. Figurna, A. Csik, D.L. Beke, G. Beddies, M. Daniel, M. Albrecht // XIV-International Conference «Physics and technology of thin films and nanosystems». – 20-25 May 2013. – Ivano-Frankivsk, Ukraine. – С. 180.

47. Миркин: Л. И. Рентгеноструктурный анализ. Справочное руководство. Получение и измерение рентгенограмм: монография / Л. И. Миркин // М.: Наука. – 1976. – 328 с.

48. Zhao D. High temperature sublimation behavior of antimony in CoSb_3 thermoelectric material during thermal duration test / D. Zhao, C. Tian, Y. Liu // Journal of Alloys and Compounds. – 2011. – 509. – P. 3166-3171.

49. Термостабильность наноразмерных пленок Co-Sb / Ю. Н. Макогон, Е.П. Павлова, С.И. Сидоренко, Т.И. Вербицкая, Р.А. Шкарбань // Металлофизика и новейшие технологии. – 2014. – т. 36. – № 12. – С. 1621-1634.

50. Thermally activated processes of phase composition and structure formation of nanoscaled Co-Sb films / R.A. Shkarban, E.P. Pavlova, S.I. Sidorenko, A. Csik, Yu.N. Makogon // Powder Metallurgy, Frantsevich Institute for Problems of Materials Science. – 2015. – т. 8. – № 10. – С. 129-137.

51. Growth and Properties of Multilayered Skutterudite Thin Films / J.C. Caylor, A.M. Stacy, B. Bloom, R. Gronsky, W.W. Fuller-Mora, T. Sands, A. Ehrlich, D. Song, G. Chen // 18th International Conference on Thermoelectrics. – 1999. – P. 656-661.].

52. Розроблення стартап-проекту [Електронний ресурс] : Методичні рекомендації до виконання розділу магістерських дисертацій для студентів інженерних спеціальностей / За заг. ред. О.А. Гавриша. – Київ : НТУУ «КПІ», 2016. – 28 с. — URL:<http://ev.fmm.kpi.ua/article/view/80084/75643>.

53. Юдина Н. В. Антикризисные маркетинговые инструменты инновационного развития предприятий / Н.В. Юдина // Маркетинг и финансы. – 2014. – Т. 1. – С. 60– 72.

54. Пустыльник Е.И. Статистические методы анализа и обработки наблюдений/ Е.И. Пустыльник // Наука, Москва, 1968 г., 288 стр.

55. Современное состояние и развитие стартапов / Л.Т. Безрукова, Ю.Н. Степанова, И.И. Шанин, Ю.В. Дуракова //Успехи современного естествознания. Экономические науки. – №1, 2015. – С. 95-97.

56. Юдіна Н. В. Визначення циклічних залежностей в економіці України на основі аналізу окремих макроекономічних показників. Економічний Вісник НТУУ «КПІ». №13(2016).

57. Современное состояние и развитие стартапов / Л.Т. Безрукова, Ю.Н. Степанова, И.И. Шанин, Ю.В. Дуракова //Успехи современного естествознания. Экономические науки. – №1, 2015. – С. 95-97.

58. Луника М. Н. Упрочнение поверхности стали карбидами титана и хрома / М. Н. Луника // Металловведение и термическая обработка металлов, 1993. – № 2. – С. 18–20.

59. Харниш В. Правила прибыльных стартапов: как расти и зарабатывать деньги / В. Харниш ; пер. с англ. В. Хозинского. – Москва : Манн, Иванов и Фербер, 2012. – 279 с.

60. Graham P. Hackers and Painters: Big Ideas from the Computer Age / P. Graham — Gravenstein Highway North, Sebastopol: O'Reilly Media Inc., 2004. — P. 258. — URL:<http://paulgraham.com/wealth.html>;

61. Чеберко Е.Ф. Проблемы теории и практики предпринимательства / Е.Ф. Чеберко В.А. Казаков // Проблемы

современной экономики. —2012. — № 3 (43). — с. 128—132. — URL: <http://www.m-economy.ru/art.php2nArtId=4188>.

62. Охорона праці [Електронний ресурс] – https://uk.wikipedia.org/wiki/Охорона_праці.

63. Трудове законодавство про персонал [Електронний ресурс] – [http://pidruchniki.com/18340719/menedzhment/trudove_zakonodavstvo_pro_person al](http://pidruchniki.com/18340719/menedzhment/trudove_zakonodavstvo_pro_person_al).

64. Ткачук К.Н. Основи охорони праці: Підручник / [К. Н. Ткачук, М. О. Халімовський, В. В. Зацарний та ін.]. – Київ: Основа, 2006. – 448 с.

65. Строительные нормы и правила. Административные и бытовые здания: СНиП 2.09.04-87.

66. Желібо Є.П., Безпека життєдіяльності: Навчальний посібник для студентів вищих навчальних закладів освіти України I-IV рівнів акредитації/ Є.П.Желібо, Н.М.Заверуха, В.В.Зацарний – Київ: «Каравела». – 2001. – 320 с.

67. Катренко Л. А. Охорона праці в галузі освіти / Л. А Катренко, І. П. Пістун – К.: Університетська книга; Суми, 2001. - 340 с

68. Жидецький В. Ц. Основи охорони праці / В. Ц. Жидецький, В. С. Джигирей, О. В. Мельников. – Львів: Афіша, 2000. – 348 с.

69. ДСН 3.3.6.037-99. Санітарні норми виробничого шуму, ультразвуку та інфразвуку.

70. Санитарные правила работы с источниками неиспользуемого рентгеновского излучения: СП 1960-79.

71. Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность: ГОСТ 12.1.009-76.

72. Гігієнічна класифікація праці за показниками шкідливості і небезпечності факторів виробничого середовища, важкості та напруженості трудового процесу Ц Охорона праці. –1998. – № 6.

73. Пожежна безпека [Електронний ресурс] – URL:
http://pidruchniki.com/1373051938220/bzhd/pozhezhna_bezpeka.

74. Дмитрієв С. Л. Основи пожежної безпеки / С. Л. Дмитрієв, С. В. Нестеренко. – Харків: ХНАМГ, 2008. – 64 с.